

КЕРАМИКА БОЛГАРА: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

*В. Ю. Коваль^а, А. Ю. Дмитриев^{б, 1}, С. Б. Борзаков^{б, в},
О. Е. Чепурченко^б, Ю. Г. Филина^б, В. С. Смирнова^{б, в},
В. В. Лобачев^б, Н. Н. Чепурченко^б, М. В. Булавин^б*

^а Институт археологии РАН, Москва

^б Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^в Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Работа посвящена первой попытке применения нейтронного активационного анализа (НАА) для определения химического состава глинистой составляющей формовочной массы археологической керамики для выявления элементов-маркеров, характерных для различных средневековых центров производства керамических изделий. Для исследования Институтом археологии РАН были предоставлены 15 фрагментов средневековых сосудов из города Болгара, столицы Волжской Булгарии (ныне территория Татарстана). НАА был проведен группой НАА установки ИРЕН в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований. Исследования показали, что все изученные образцы керамики не имели существенных различий ни по основным составляющим, ни по микропримесям. Также получены результаты, ранее неизвестные исследователям средневековой керамики.

The article is devoted to the first attempt to use neutron activation analysis (NAA) to determine the chemical composition of the clay component of the molding mass of archaeological ceramics to identify marker elements characteristic of various medieval ceramic production centers. Fifteen fragments of medieval vessels from the city of Bolgar, the capital of Volga Bulgaria (now the territory of Tatarstan), were provided for research by the Institute of Archeology of RAS. NAA was carried out by the NAA group of the IREN research facility at the Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research. Research has shown that all the studied ceramic samples had no significant differences either in the main components or in the traces. Also results were obtained, previously unknown to researchers of medieval ceramics.

PACS: 82.80.Jp; 29.30.Kv

ВВЕДЕНИЕ

В современной археологии изучение массового керамического материала является одним из важнейших направлений, позволяющих со все большей точностью датировать культурные слои, а значит и содержащиеся в них артефакты из иных материалов, остатки

¹E-mail: andmitriev@jinr.ru, ru-day@list.ru

построек и сооружений [1]. Однако, кроме хронологического измерения, археологическая керамика несет в себе массу иной важной информации о технологии ее изготовления, культурных импульсах, перемещениях населения и т. п. [2]. Наименее изученными в этом ряду остаются вопросы о местах производства керамической посуды, количестве таких мест в пределах одного города, о конкретных источниках глиняного сырья и о том, производилась ли такая посуда в каждом городе и каждом крупном селе или распределялась в нескольких крупных пунктах производства. Ответить на эти вопросы без привлечения методов естественных наук трудно, а подчас и невозможно. Поэтому сегодня стоит задача вычленивать те научные методы, которые возможно привлечь для решения этих вопросов.

Авторам неизвестны иные попытки использования метода нейтронно-активационного анализа (НАА) для изучения химического состава керамической массы средневековых сосудов в российской науке. Ранее для решения этой задачи привлекались методы эмиссионного спектрального анализа и масс-спектрометрии [3, 4], однако это происходило эпизодически для ограниченного числа образцов, поэтому заметного научного резонанса их применение не вызвало. В Европе и США метод НАА применялся несколько шире, однако и там не получил широкого развития [5–8], вероятно, из-за довольно высокой стоимости и невозможности повторного изучения образца, подвергнутого облучению, другими физическими методами. Хотя для проведения НАА достаточно небольшого фрагмента образца массой менее 1 г, противодействуют распространению этого метода и музеи, хранящие археологические коллекции, которые при действующем порядке хранения не имеют права отдавать на аналитическое исследование (причем безвозвратно) отдельные образцы керамики или их части. Иногда НАА применяется в качестве дополнительного источника данных об элементном составе керамики, определенном иными методами [9].

Тем не менее перспективы использования НАА в археологических штудиях представляются многообещающими благодаря тому, что этот метод является многоэлементным и обладает чувствительностью, нередко превышающей чувствительность иных способов получения сведений о химическом составе керамических материалов [10]. При этом данный метод, равно как и другие физические методы, имеет ряд ограничений: прежде всего, физические методы не могут быть напрямую применены для изучения керамики, в состав которой входит большое количество органических (навоз животных), минеральных (дробленый камень) и органоминеральных (раковины моллюсков, древесная зола) добавок. В подавляющем большинстве случаев эти добавки невозможно сепарировать от глиняной массы, а аналитическое исследование вместе с ними привело бы к бесконечному разнообразию получаемых результатов. В то же время керамика, в которой подобных добавок нет совсем или количество их исчезающе мало, вполне пригодна для исследования методом НАА и другими физическими методами. К числу таких разновидностей принадлежит, прежде всего, керамика, изготовленная на высоком уровне развития гончарного производства: античная, средневековая из наиболее развитых центров цивилизованного мира, западноевропейская и русская индустриальной эры (XVI–XX вв.). К числу таких разновидностей принадлежит и керамика Волжской Булгарии X–XV вв., развивавшаяся на основе позднеантичных гончарных традиций, привнесенных из Северного Причерноморья и Закавказья. Эта керамика изготавливалась из глины без добавок, хорошо очищенной от посторонних примесей, обжигалась в совершенных двухъярусных горнах [11]. В результате получалась посуда высокого качества, с гладкой поверхностью,

стандартизованная по размерам и оформлению. Эти ее особенности составляют значительную трудность при попытке археологов определить места изготовления отдельных сосудов. Даже при раскопках в крупных городах Волжской Булгарии, в которых производство подобной керамики не вызывает сомнений, остается неясным, в каком из этих городов был изготовлен тот или иной сосуд. Таким образом, привлечение метода НАА к решению археологических проблем представляется более чем перспективным.

Исследования массовой (кухонной, столовой и тарной) керамики, производившейся в городе Болгаре (X–XIV вв.), столице Волжской Булгарии (в X в.), а затем Булгарского улуса Золотой Орды, ведутся уже давно, с применением различных методов. На первом этапе, в 1950–2000-х гг., изучалась морфология керамики, и в этом были достигнуты значительные успехи [12–14]. В 1980-х гг. было начато и продолжается по сей день исследование технологии изготовления этой керамики по методике историко-культурного подхода, позволяющего восстановить рецепты формовочных масс, особенности обжига сосудов, этнокультурные истоки гончарных традиций [15, 16]. И лишь в самые последние годы было начато изучение керамики Болгара с привлечением естественно-научных методов — петрографии, рентгенографического и эмиссионного спектрального (АЭС) анализов [17–19]. В результате начато накопление количественных данных, характеризующих исследуемую керамику.

Сложность изучаемого керамического материала определяется его хронологической (более пяти столетий) и культурной разнородностью — в составе посуды, использовавшейся в Болгаре, Т. А. Хлебникова выделила 20 различных по происхождению и времени бытования групп [12, 13]. При этом основную массу посуды в Болгаре (от 70 до 95 % в разных контекстах) составляла продукция специализированных гончарных мастерских, отличавшаяся высоким качеством подготовки формовочной массы, высокотемпературным горновым обжигом, стандартизованными формами и декором. Эту керамику Т. А. Хлебникова описывала как «общеболгарскую», т. е. встречаемую на всем пространстве Волжской Булгарии [12, 13].

В ходе многолетних раскопок в Болгаре обнаружены и изучены десятки гончарных горнов, в которых изготавливалась подобная керамика. Значительная часть горнов располагалась на пойменной части, на берегу речки Меленки, но эта территория ныне затоплена водами Куйбышевского водохранилища, так что не может быть заново исследована. Имеются лишь несколько горнов в верхней части города, продукция которых идентична керамике городища. В настоящее время проводится исследование выходов гончарных глин и их сравнение с археологической керамикой, причем основной упор делается на сравнение химических составов сырой глины и черепков сосудов [18, 19]. Однако убедительных результатов это сравнение пока не дало. Одной из причин этого является относительно небольшая база данных и неотработанность методики таких сравнений. В частности, нет ясности в том, какие химические элементы выгорают в ходе высокотемпературного обжига, насколько химический состав керамики отличается от состава глин за счет добавок в формовочную массу гончарами органики (выжимки навоза домашних животных и др.), воды из различных источников, а также очистки глиняного сырья от различных органических и неорганических примесей. Очевидно, что как очистка глины, так и любые добавки изменяют химический состав керамики по отношению к исходному сырью.

Одновременно проводились попытки вычленить в составе «общеболгарской» керамики группы, различающиеся цветом черепка (на который воздействуют многие фак-

торы), степень обжига и концентрацией примесей песка. В результате удалось наметить несколько таких групп [20], различия между которыми весьма незначительны и могут объясняться не столько различиями в местах производства или хронологии, сколько случайными отклонениями в процессе отбора глиняного сырья, его подготовки и при обжиге изделий. Проверка сделанных наблюдений возможна только в ходе естественнонаучных исследований. И такие исследования уже проводились в отношении керамики Болгара.

Так, петрографический анализ позволил установить, что продукция гончаров Болгара изготавливалась из нескольких, очень схожих, разновидностей природной глины, различавшейся по размерам естественной примеси мелкого песка, зерна которого варьировали в пределах от 0,1 до 0,7 мм. Отмечены также редкие игольчатые поры (от выгоревшей органической примеси?) длиной до 3 мм или изометрические поры. Однако подавляющее количество керамики изготавливалось из хорошо очищенных от посторонних примесей масс с низкой пористостью и с присутствием естественной примеси мелкого кварцевого песка размером до 0,45 мм [21].

Петрографический анализ дал представление о рецептуре глиняного теста, но он не мог отделить массив местных глин. Такую задачу попытались решить казанские исследователи с помощью серии эмиссионных спектральных анализов образцов керамики, собранной в разных частях Болгарского городища. Для этого было выполнено исследование 22 образцов керамики, относившейся к рассматриваемой группе изделий (см. образцы № 20, 23, 26–30, 34, 36–38, 41, 42, 47, 51, 54, 56, 58, 61, 68, 75, 81 в табл. 1–3 [18]). Однако при обработке массива образцов автором была допущена методическая ошибка, и керамика, изготовленная в специализированных гончарных мастерских, сравнивалась с посудой домашнего производства (в том числе лепной, т.е. созданной без помощи гончарного круга, со специфическими добавками в тесто), что недопустимо. При этом были выделены некоторые критерии различения керамики (по содержанию ряда микроэлементов), которые требуют проверки. Именно НАА позволяет проверить данные АЭС и установить, насколько достоверны полученные выводы. В то же время существенные различия внутри гончарной керамики Болгара по таким элементам, как кальций, алюминий, железо, магний и др., далеко не относящимся к микропримесям, не получили никакого объяснения. Поэтому можно уверенно заявлять, что исследование химического состава керамики Болгара находится еще только на самой первой стадии осмысления материала, а для перехода на следующую стадию не хватает достоверных данных о химическом составе гораздо более представительной серии керамики Болгара, равно как и сопоставимого материала, который должен включать как изделия Болгара (изготовленные в иных традициях), так и керамику других регионов, схожую с болгарской по рецептуре формовочных масс, цвету, обжигу.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В конце 2017 г. для исследования элементного состава в группу НАА установки ИРЕН Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка (ЛНФ) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) были переданы 15 керамических образцов из Института археологии РАН. Элементы, на которые было необходимо обратить внимание: основные составляющие — Al, Fe, Ca, Pb, Sn, K, Na, Mg, Mn; важные микропримеси —

Cr, Cu, Ti, Ag, V, Ba, As, Li; помимо этого, интерес представляли следующие микропримеси — Be, Ga, Ni, Sc, Y, Zn, Zr, Yb. Был проведен нейтронный активационный анализ относительным и абсолютным методами [22], а также рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) полученных образцов.

ПРИЕМ ОБРАЗЦОВ

Полученные образцы представлены на рис. 1–15.

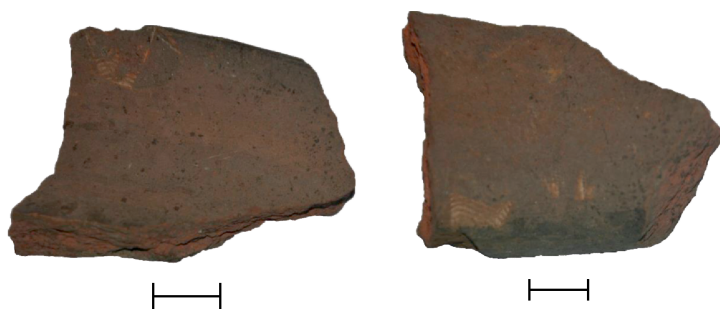


Рис. 1. Образец b-01 до очистки



Рис. 2. Образец b-02 до очистки



Рис. 3. Образец b-03 до очистки



Рис. 4. Образец в-04 до очистки



Рис. 5. Образец в-05 до очистки



Рис. 6. Образец в-06 до очистки

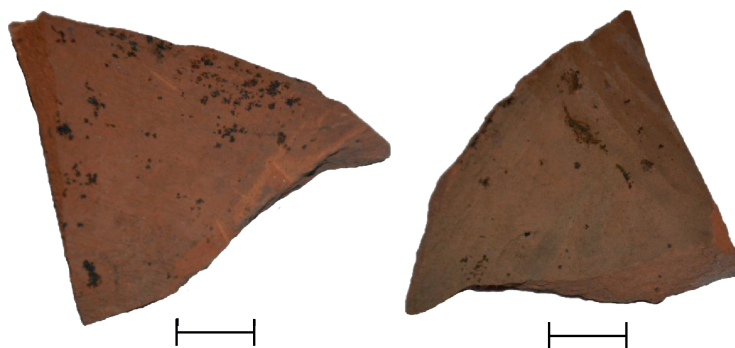


Рис. 7. Образец в-07 до очистки



Рис. 8. Образец b-08 до очистки



Рис. 9. Образец b-09 до очистки

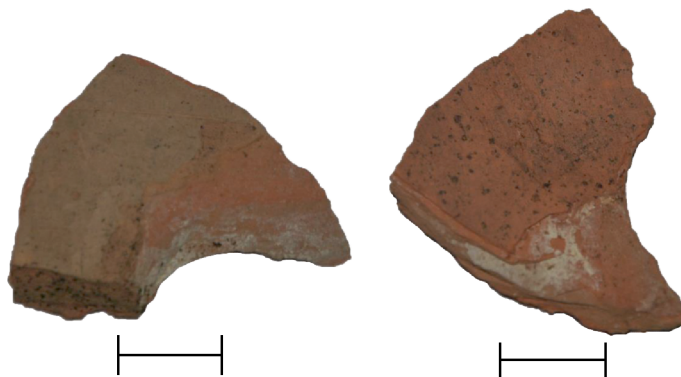


Рис. 10. Образец b-10 до очистки



Рис. 11. Образец b-11 до очистки



Рис. 12. Образец b-12 до очистки



Рис. 13. Образец b-13 до очистки



Рис. 14. Образец b-14 до очистки



Рис. 15. Образец b-15 до очистки

ПРОБОПОДГОТОВКА

Перед очисткой фиксировалась масса каждого образца с помощью аналитических весов Vibra AF 225DRCE. Поверхностный слой каждого образца был механически удален с помощью углошлифовальной машины, оснащенной диском с алмазным напылением. Перед обработкой каждого образца диск с алмазным напылением и корпус углошлифовальной машины протирались ватой, смоченной в спирте. Далее образцы промывались под струей дистиллированной воды и очищались ватой, смоченной в спирте.

Для проведения НАА было необходимо измельчить керамические образцы до порошкообразного состояния. Для этого использовалась планетарная мельница Fritsch Pulverisette 6, оснащенная агатовым размольным стаканом и шестью шарами, также выполненными из агата. Было выбрано время помола — 5–8 мин, скорость вращения — 600 об.с. Полученный порошок аккуратно пересыпался для временного хранения в промаркированные стеклянные вials.

Из каждого образца была подготовлена одна навеска. Масса каждой навески составила примерно 0,1 г. Для последующего облучения каждая навеска была упакована в алюминиевую капсулу.

Стандарты с аналогичной навеской запаковывали так же, как и исследуемые образцы, в алюминиевые капсулы. В эксперименте были использованы следующие стандарты, изготовленные в Национальном институте стандартов и технологий (NIST) США: 2710A — Montana I Soil, 1633C — Bituminous coal fly ash, 1635A — Trace elements in coal (subbituminous), 2586 — Trace elements in soil containing lead from paint, 2684C — Bituminous coal (nominal mass fraction 3 % sulfur), 2431 — Titanium base alloy, 87A — Silicon-aluminum alloy, 2782 — Industrial sludge, 50C — Tungsten, chromium, vanadium steel. Стандарты необходимы для расчета массовых долей элементов в исследуемых образцах относительным методом НАА.

Помимо исследуемых образцов и стандартов, для облучения были подготовлены мониторы потока — циркониевые образцы, которые применяли для расчета потоков тепловых и резонансных нейтронов. Потоки нужно знать для контроля градиента потока и для количественного определения содержания элементов абсолютным методом НАА. Массы навесок циркониевых образцов составили от 0,12 до 0,15 г.

Капсулы с образцами и стандартами, а также мониторы потока были упакованы с помощью алюминиевой фольги в девять комплектов цилиндрической формы. В четырех комплектах на первую (по направлению к потоку нейтронов) и предпоследнюю позиции помещался цирконий, на последнюю — цирконий в кадмиевой защите. Между циркониевыми образцами размещались исследуемые образцы, в середине комплекта — стандарты. Необходимо отметить, что в данном цикле облучения помимо описываемых образцов были исследованы образцы из другой партии. Все девять комплектов были размещены в виде матрицы 3×3 и упакованы в алюминиевую фольгу.

ОБЛУЧЕНИЕ

Для облучения образцов использовалась установка для радиационных исследований [23, 24], на пучке №3 реактора ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Данная установка имеет уникальные характеристики. Она позволяет проводить облучение даже крупногабаритных объектов (180 × 180 мм) нейтронами и гамма-квантами всего в нескольких десятках

миллиметров от активной зоны реактора, что дает возможность за короткое время получать на исследуемом образце достаточно большой флюенс нейтронов ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$) в широком энергетическом диапазоне (от 25 мэВ до 10 МэВ).

Размещение капсул с образцами и стандартами для облучения осуществлялось в головной части установки на расстоянии 100 мм от поверхности водяного замедлителя ВЗ-303 реактора ИБР-2. Облучение проводилось в течение 2 сут при средней мощности реактора 1875 кВт. При этом плотность потока тепловых нейтронов Φ_{th} составила $7,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, резонансных при 1 эВ $\Phi_{\text{res}} - 1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

НАБОР ДАННЫХ

Спустя пять дней после окончания облучения образцы и стандарты были перепакованы из алюминиевых капсул в чистые пластиковые контейнеры, циркониевые образцы были извлечены из кадмиевой защиты. Непосредственно после переупаковки были проведены первые измерения спектров наведенной активности. Измерения проводились в течение 1,5 ч. Вторые измерения спектров стартовали через 22 дня после окончания облучения. Спектры измерялись в течение 4 ч. Для набора данных использовалась автоматическая система измерения спектров наведенной активности, разработанная и в течение нескольких лет успешно эксплуатируемая в ЛНФ ОИЯИ [25, 26]. Спектры измерялись HPGe-детектором GC4018 фирмы Canberra с разрешением 2,1 кэВ для гамма-линии ^{60}Co с энергией 1332,5 кэВ.

ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ

Для обработки спектров использовалась программа Genie-2000 фирмы Canberra.

Поскольку конечным результатом работы программы Genie-2000 являются активности найденных изотопов в исследуемых образцах, для расчета массовых долей элементов относительным методом была использована созданная в ЛНФ ОИЯИ программа «Концентрация» [27].

При обработке мониторов потока нейтронов рассматривались две линии Zr-95: 724,2 кэВ (выход 44,2 %) и 756,7 кэВ (выход 54 %) [28].

ПРОВЕДЕНИЕ РФА

Рентгенофлюоресцентный анализ проводился с использованием современного портативного прибора Bruker Tracer 5ⁱ с разрешением $< 140 \text{ эВ}$ по линии Mn-K $_{\alpha}$ (250 000 импульсов/с). Калибрование прибора осуществлялось штатными средствами — с помощью встроенных калибровочных программ и эталонных образцов из комплекта поставки. Для измерений использовались измельченные образцы, приготовленные для проведения НАА. Измерения измельченных образцов проводились с помощью специальных пластиковых кювет для исследования сыпучих и жидких образцов. Для измерения каждого образца использовалась индивидуальная кювета. В качестве дна кювет применялась пленка Prolene.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате эксперимента найдены массовые доли 43 элементов, 31 с помощью НАА и 23 — РФА. Массовые доли некоторых элементов определены обоими методами, эти результаты показали хорошую сходимость. Найдены основные составляющие: Al, Fe, Ca, Pb, Sn, K, Na, Mg, Mn; важные микропримеси: Cr, Cu, Ti, Ag, Ba, As; помимо

Массовые доли найденных элементов (в мг/кг), погрешность (в %)

Образец	Na ₂ O (НАА)		MgO (РФА), мг/кг	Al ₂ O ₃ (РФА)		SiO ₂ (РФА)		P ₂ O ₅ (РФА)		K ₂ O (РФА)		CaO (РФА)		Sc (НАА)	
	мг/кг	%		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
b-01	1,28E + 04	2	< 3,98E + 04	1,10E + 05	4	5,91E + 05	1	1,39E + 04	6	2,13E + 04	2	2,39E + 04	1	1,62E + 01	2
b-02	1,29E + 04	2	< 4,51E + 04	1,07E + 05	4	6,38E + 05	1	2,56E + 03	18	1,87E + 04	2	1,42E + 04	2	1,56E + 01	2
b-03	9,92E + 03	2		1,03E + 05	4	5,81E + 05	1	4,79E + 03	11	2,06E + 04	2	1,25E + 04	2	1,48E + 01	2
b-04	5,84E + 03	3		9,85E + 04	4	6,56E + 05	1	2,26E + 04	4	1,87E + 04	2	1,70E + 04	1	9,72E + 00	2
b-05	5,90E + 03	3		8,69E + 04	5	6,20E + 05	1	1,69E + 04	5	1,88E + 04	2	1,27E + 04	2	9,80E + 00	2
b-06	1,15E + 04	2	< 3,85E + 04	9,87E + 04	4	5,78E + 05	1	7,89E + 03	8	2,27E + 04	1	1,18E + 04	2	1,21E + 01	2
b-07	1,28E + 04	2	< 4,34E + 04	1,22E + 05	4	5,84E + 05	1	2,63E + 03	18	2,02E + 04	2	1,17E + 04	2	1,75E + 01	2
b-08	5,74E + 03	3		9,64E + 04	4	6,21E + 05	1	5,78E + 03	10	2,24E + 04	1	1,10E + 04	2	1,07E + 01	2
b-09	2,25E + 04	2	< 5,29E + 04	1,11E + 05	4	5,72E + 05	1	1,48E + 03	29	2,42E + 04	1	2,43E + 04	1	1,43E + 01	2
b-10	1,31E + 04	3	< 5,61E + 04	1,14E + 05	4	5,32E + 05	1	9,79E + 03	7	2,35E + 04	1	5,35E + 04	1	1,69E + 01	2
b-11	1,44E + 04	3	< 5,28E + 04	1,03E + 05	4	5,71E + 05	1	2,20E + 03	21	2,28E + 04	1	2,32E + 04	1	1,51E + 01	2
b-12	1,17E + 04	3	< 4,62E + 04	1,13E + 05	4	5,50E + 05	1			1,82E + 04	2	1,27E + 04	2	1,51E + 01	2
b-13	1,62E + 04	3	< 4,07E + 04	9,94E + 04	4	5,80E + 05	1			1,66E + 04	2	1,08E + 04	2	1,84E + 01	2
b-14	1,56E + 04	3	< 3,79E + 04	1,08E + 05	4	5,73E + 05	1			1,85E + 04	2	1,18E + 04	2	1,95E + 01	2
b-15	1,27E + 04	3	< 3,40E + 04	9,96E + 04	4	6,18E + 05	1	7,76E + 03	8	1,95E + 04	2	1,18E + 04	2	1,34E + 01	2

Продолжение таблицы

Образец	TiO (РФА)		Cr		MnO (РФА)		Fe ₂ O ₃		Ni						
	мг/кг	%	НAA	РФА	мг/кг	%	НAA	РФА	НAA	РФА					
											мг/кг	%	мг/кг	%	
b-01	5,34E + 03	6	2,73E + 02	3	< 4,23E + 02	1,24E + 03	7	7,79E + 04	5	5,84E + 04	1	7,93E + 01	4	7,40E + 01	19
b-02	5,62E + 03	6	2,48E + 02	3	< 4,59E + 02	1,05E + 03	7	7,23E + 04	5	5,49E + 04	1	8,43E + 01	4	8,60E + 01	17
b-03	5,42E + 03	6	2,21E + 02	3	1,51E + 02	6,46E + 02	10	7,03E + 04	5	5,48E + 04	1	8,24E + 01	7	8,00E + 01	19
b-04	5,11E + 03	6	1,69E + 02	3	< 3,15E + 02	6,47E + 02	10	4,60E + 04	5	4,16E + 04	1	5,41E + 01	9	5,80E + 01	22
b-05	5,00E + 03	6	1,61E + 02	3	< 3,45E + 02	2,05E + 02	21	4,52E + 04	5	3,90E + 04	1	4,84E + 01	4	6,30E + 01	21
b-06	5,59E + 03	6	1,82E + 02	3	< 3,15E + 02	7,73E + 02	9	5,32E + 04	5	4,26E + 04	1	5,11E + 01	4	4,70E + 01	28
b-07	6,17E + 03	6	2,56E + 02	3	< 3,87E + 02	1,42E + 03	6	8,18E + 04	5	6,33E + 04	1	9,59E + 01	4	8,50E + 01	19
b-08	5,78E + 03	7	1,90E + 02	3	< 3,27E + 02	2,97E + 02	16	5,35E + 04	5	4,42E + 04	1	6,30E + 01	9	6,50E + 01	22
b-09	4,71E + 03	7	1,78E + 02	3	< 3,39E + 02	7,91E + 02	8	7,10E + 04	5	5,49E + 04	1	6,22E + 01	4	7,10E + 01	21
b-10	5,40E + 03	6	2,16E + 02	3	< 4,50E + 02	1,34E + 03	6	7,95E + 04	5	6,16E + 04	1	1,14E + 02	4	1,32E + 02	14
b-11	5,07E + 03	6	1,80E + 02	3	< 2,64E + 02	8,42E + 02	8	7,45E + 04	5	5,67E + 04	1	6,82E + 01	4	8,10E + 01	21
b-12	6,02E + 03	6	2,10E + 02	3	< 4,29E + 02	1,53E + 03	6	7,09E + 04	5	6,52E + 04	1	9,36E + 01	4	1,09E + 02	17
b-13	5,64E + 03	6	2,82E + 02	3	1,81E + 02	1,38E + 03	6	8,42E + 04	5	5,90E + 04	1	1,08E + 02	7	1,05E + 02	16
b-14	5,73E + 03	6	2,71E + 02	3	< 4,65E + 02	1,28E + 03	6	9,11E + 04	5	6,46E + 04	1	1,03E + 02	10	9,20E + 01	18
b-15	5,58E + 03	6	2,36E + 02	3	< 4,08E + 02	7,01E + 02	9	6,42E + 04	5	5,26E + 04	1	6,97E + 01	9	7,40E + 01	20

Продолжение таблицы

Образец	Co			Cu (РФА)			Zn			Ga (РФА), мг/кг			As		
	НAA		РФА, мг/кг	%		НAA		РФА	%		НAA		РФА, мг/кг	%	
	мг/кг	%		мг/кг	%	мг/кг	%		мг/кг	%					
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	
b-01	2,26E+01	7	< 1,56E+02	7,50E+01	13	1,57E+02	4	1,35E+02	9	< 2,70E+01	8,42E+00	9	< 3,90E+01		
b-02	2,24E+01	7	< 1,83E+02	4,20E+01	19	9,24E+01	4	7,90E+01	13	< 3,30E+01	8,03E+00	9	< 1,50E+01		
b-03	2,07E+01	7		4,50E+01	18	9,56E+01	4	7,60E+01	13	< 3,00E+01	8,26E+00	9	< 2,70E+01		
b-04	1,22E+01	7		3,30E+01	21	1,04E+02	4	1,06E+02	9	< 3,00E+01	3,77E+00	10	< 1,50E+01		
b-05	1,21E+01	7		4,00E+01	20	7,59E+01	4	8,00E+01	13	< 2,40E+01	5,84E+00	9	< 1,80E+01		
b-06	1,74E+01	7		4,50E+01	20	1,18E+02	4	1,11E+02	10	< 3,00E+01	5,37E+00	9	< 2,40E+01		
b-07	2,47E+01	7	< 2,70E+02	4,80E+01	19	9,68E+01	4	8,80E+01	13	< 3,00E+01	1,23E+01	9	< 3,60E+01		
b-08	1,83E+01	7		3,70E+01	22	8,85E+01	4	8,30E+01	12	< 3,00E+01	1,04E+01	9	< 4,20E+01		
b-09	2,08E+01	7		1,31E+02	10	1,01E+02	4	9,10E+01	12	< 3,90E+01	7,23E+00	9	< 2,70E+01		
b-10	2,61E+01	7		5,40E+01	19	1,75E+02	4	1,76E+02	9	< 3,30E+01	6,58E+00	10	< 2,40E+01		
b-11	2,24E+01	7	< 1,74E+02	8,30E+01	13	1,05E+02	4	9,20E+01	13	< 3,30E+01	5,69E+00	9	< 3,30E+01		
b-12	2,32E+01	7		4,30E+01	21	8,72E+01	4	9,30E+01	12	< 4,20E+01	9,50E+00	9	< 3,00E+01		
b-13	2,73E+01	7		5,70E+01	18	9,76E+01	4	8,30E+01	13	< 4,20E+01	1,04E+01	9	< 3,00E+01		
b-14	2,84E+01	7	< 2,04E+02	4,80E+01	19	1,07E+02	4	9,00E+01	12	< 4,80E+01	1,00E+01	10	< 1,80E+01		
b-15	1,85E+01	7		4,10E+01	20	9,47E+01	4	8,90E+01	11	< 4,50E+01	8,82E+00	10	< 2,70E+01		

Продолжение таблицы

Образец	Rb				Sr				Y (РФА)				Zr			
	HAA		РФА		HAA		РФА		HAA		РФА		HAA		РФА	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
b-01	8,38E+01	16	7,70E+01	8	1,54E+02	9	1,79E+02	5	1,90E+01	21	2,79E+02	3	2,72E+02	4	2,72E+02	4
b-02	8,01E+01	16	7,40E+01	8	1,32E+02	8	1,47E+02	5	2,30E+01	17	3,18E+02	6	2,64E+02	4	2,64E+02	4
b-03	7,31E+01	16	6,40E+01	9	1,34E+02	9	1,58E+02	5	2,10E+01	19	2,87E+02	9	2,39E+02	5	2,39E+02	5
b-04	6,18E+01	16	5,90E+01	8	2,09E+02	8	2,68E+02	4	2,00E+01	20	3,19E+02	6	3,27E+02	3	3,27E+02	3
b-05	6,78E+01	16	6,50E+01	9	2,00E+02	8	2,63E+02	4	2,10E+01	19	3,89E+02	6	3,70E+02	3	3,70E+02	3
b-06	8,44E+01	16	8,70E+01	8	1,25E+02	10	1,66E+02	5	3,00E+01	13	3,97E+02	6	3,72E+02	3	3,72E+02	3
b-07	8,51E+01	16	8,30E+01	8	1,34E+02	8	1,54E+02	5	2,70E+01	15	3,14E+02	7	2,35E+02	4	2,35E+02	4
b-08	7,43E+01	16	7,20E+01	8	1,28E+02	10	1,39E+02	5	2,70E+01	15	4,95E+02	5	4,08E+02	3	4,08E+02	3
b-09	8,76E+01	16	8,30E+01	8	1,61E+02	9	1,94E+02	5	2,60E+01	15	2,23E+02	3	1,74E+02	6	1,74E+02	6
b-10	1,00E+02	16	1,01E+02	8	2,66E+02	8	3,02E+02	4	2,70E+01	19	2,21E+02	11	1,51E+02	6	1,51E+02	6
b-11	1,07E+02	16	1,04E+02	8	1,85E+02	9	1,97E+02	5	<3,00E+01		2,38E+02	11	1,76E+02	6	1,76E+02	6
b-12	8,02E+01	16	8,50E+01	8	1,24E+02	8	1,46E+02	5	2,90E+01	17	2,68E+02	3	2,40E+02	5	2,40E+02	5
b-13	8,44E+01	16	7,80E+01	9	1,43E+02	9	1,49E+02	5	2,80E+01	14	3,06E+02	3	2,44E+02	5	2,44E+02	5
b-14	9,13E+01	16	8,70E+01	8	1,40E+02	9	1,40E+02	6	2,50E+01	16	3,07E+02	3	2,28E+02	4	2,28E+02	4
b-15	8,07E+01	16	7,90E+01	8	1,76E+02	9	1,95E+02	5	1,90E+01	21	3,56E+02	4	2,77E+02	4	2,77E+02	4

Продолжение таблицы

Образец	Mo (НАА)		Ag (НАА)		Cd (НАА)		SnO (НАА)		Sb (НАА)		Cs (НАА)		Ba			
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%		
b-01	2,12E + 00	5					3,09E + 01	5	9,40E - 01	4	4,33E + 00	3	4,78E + 02	5	3,10E + 02	27
b-02	1,22E + 00	6					2,28E + 01	5	9,01E - 01	4	4,27E + 00	3	4,61E + 02	5	2,64E + 02	30
b-03	1,27E + 00	6					2,04E + 01	7	8,84E - 01	4	2,90E + 00	3	5,46E + 02	6	3,00E + 02	26
b-04	1,81E + 00	5					1,74E + 01	7	6,58E - 01	4	2,05E + 00	3	6,01E + 02	5		
b-05	1,15E + 00	6					1,87E + 01	9	9,70E - 01	4	2,23E + 00	3	4,69E + 02	6		
b-06	1,27E + 00	6	1,69E + 00	16	2,30E + 00	16	2,22E + 01	6	7,50E - 01	4	3,79E + 00	3	5,34E + 02	5	4,07E + 02	20
b-07	1,29E + 00	6			1,58E + 00	16	2,14E + 01	6	9,84E - 01	4	4,69E + 00	3	4,69E + 02	5		
b-08	1,76E + 00	5			1,04E + 02	4	1,86E + 01	7	7,95E - 01	4	3,10E + 00	3	6,32E + 02	5	3,72E + 02	21
b-09	1,20E + 00	6					3,15E + 01	9	1,08E + 00	4	4,52E + 00	3	4,36E + 02	6	2,81E + 02	27
b-10	2,03E + 00	5					4,38E + 01	6	1,02E + 00	4	5,86E + 00	3	4,87E + 02	5	< 6,36E + 02	
b-11	1,43E + 00	6					2,17E + 01	7	1,15E + 00	4	5,10E + 00	3	4,74E + 02	6	< 5,46E + 02	
b-12	1,57E + 00	5			2,43E + 00	12	1,74E + 01	8	9,46E - 01	4	4,43E + 00	3	4,23E + 02	6	2,30E + 02	30
b-13	1,47E + 00	6			1,07E + 01	11	1,52E + 01	12	1,04E + 00	4	4,73E + 00	3	4,91E + 02	6	< 6,36E + 02	
b-14	1,63E + 00	6					1,79E + 01	10	1,06E + 00	4	5,25E + 00	3	4,81E + 02	5	< 6,36E + 02	
b-15	1,32E + 00	6			1,45E + 01	5	1,54E + 01	9	7,40E - 01	4	3,16E + 00	3	4,84E + 02	5	2,46E + 02	28

Продолжение таблицы

Образец	La (HAA)		Ce (HAA)		Nd (HAA)		Sm (HAA)		Eu (HAA)		Tb (HAA)		Yb (HAA)	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
b-01	2,57E+01	3	6,24E+01	9	< 5,30E+01	15	4,92E+00	15	9,56E-01	2	5,75E-01	3	2,13E+00	20
b-02	3,24E+01	3	7,36E+01	9	2,66E+01	16	6,69E+00	15	1,31E+00	2	7,93E-01	2	2,70E+00	20
b-03	2,67E+01	3	6,60E+01	9	1,89E+01	18	5,32E+00	15	1,02E+00	2	7,10E-01	4	2,24E+00	20
b-04	2,44E+01	3	5,87E+01	9	< 5,80E+01	17	4,87E+00	15	9,13E-01	3	5,81E-01	2	2,08E+00	20
b-05	2,54E+01	3	5,77E+01	9	2,28E+01	17	5,15E+00	15	9,37E-01	2	6,92E-01	4	2,24E+00	20
b-06	3,30E+01	3	7,86E+01	9	3,08E+01	26	6,54E+00	15	1,21E+00	3	8,27E-01	2	2,81E+00	20
b-07	3,04E+01	3	7,49E+01	9	2,91E+01	16	6,37E+00	15	1,22E+00	2	7,49E-01	2	2,72E+00	20
b-08	3,02E+01	3	7,16E+01	9	2,47E+01	17	6,29E+00	15	1,07E+00	2	7,49E-01	2	2,74E+00	20
b-09	3,55E+01	3	7,87E+01	9	2,58E+01	17	6,32E+00	15	1,24E+00	3	8,38E-01	4	1,95E+00	20
b-10	3,31E+01	3	7,64E+01	9	< 1,05E+02	15	6,70E+00	15	1,29E+00	2	8,15E-01	2	2,68E+00	20
b-11	3,72E+01	3	8,41E+01	9	3,07E+01	30	6,72E+00	15	1,28E+00	2	7,24E-01	2	2,31E+00	20
b-12	2,87E+01	3	6,60E+01	9	2,74E+01	16	6,35E+00	15	1,18E+00	2	7,93E-01	2	2,35E+00	20
b-13	3,50E+01	3	7,99E+01	9	2,61E+01	18	7,47E+00	15	1,49E+00	2	8,68E-01	2	3,05E+00	20
b-14	3,17E+01	3	7,95E+01	9	1,95E+01	20	6,27E+00	15	1,31E+00	2	7,71E-01	2	2,66E+00	20
b-15	2,49E+01	3	5,93E+01	9	< 4,50E+01	15	4,42E+00	15	8,27E-01	2	6,30E-01	4	1,93E+00	20

Окончание таблицы

Образец	Lu (НАА)		Hf (НАА)		Ta (НАА)		Hg (НАА)		Pb (РФА)		Th		U (НАА)	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	НАА		РФА	
											мг/кг	%	мг/кг	%
b-01	3,84E-01	11	1,44E+01	8	7,33E-01	3					8,85E+00	2	1,84E+00	4
b-02	4,65E-01	11	1,49E+01	8	7,84E-01	3		< 4,20E+01			9,44E+00	2	1,86E+00	4
b-03	3,90E-01	11	1,36E+01	8	7,29E-01	3		< 3,30E+01			8,64E+00	2	1,73E+00	4
b-04	3,65E-01	11	1,47E+01	8	6,65E-01	3					7,50E+00	2	1,53E+00	4
b-05	4,45E-01	11	1,72E+01	8	7,56E-01	3		< 3,00E+01			7,88E+00	2	1,65E+00	4
b-06	4,81E-01	11	1,83E+01	8	9,10E-01	3	< 4,10E-01				1,02E+01	2	2,11E+00	4
b-07	4,49E-01	11	1,41E+01	8	8,15E-01	3					9,68E+00	2	2,00E+00	4
b-08	4,56E-01	13	2,12E+01	8	9,08E-01	3					9,65E+00	2	2,04E+00	4
b-09	3,65E-01	11	1,08E+01	8	7,22E-01	3		< 4,50E+01			1,06E+01	2	2,07E+00	4
b-10	4,44E-01	11	1,00E+01	8	8,29E-01	3		< 3,90E+01			1,07E+01	2	2,39E+00	4
b-11	3,64E-01	11	1,11E+01	8	7,75E-01	3		3,50E+03			1,14E+01	2	2,80E+00	4
b-12	4,01E-01	11	1,18E+01	8	7,45E-01	3		< 9,90E+01			8,97E+00	2	2,09E+00	4
b-13	5,89E-01	11	1,58E+01	8	8,45E-01	3	16	< 4,80E+01			9,90E+00	2	2,24E+00	4
b-14	5,33E-01	11	1,43E+01	8	8,65E-01	3		< 4,50E+01			1,06E+01	2	2,26E+00	4
b-15	3,45E-01	11	1,53E+01	8	7,17E-01	3		< 2,40E+01			8,37E+00	2	1,89E+00	4

этого, следующие микропримеси: Ga, Ni, Sc, Y, Zn, Zr, Yb. Дополнительно определены массовые доли Si, P, Co, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Lu, Hf, Ta, Hg, Th, U.

В таблице результатов НАА указаны погрешности, учитывающие погрешности определения активностей изотопов образцов и стандартных образцов, а также паспортные погрешности массовых долей элементов в стандартных образцах.

Массовые доли элементов в стандартных образцах показали хорошую сходимость с паспортными величинами. В рамках контроля качества полученные результаты были проверены абсолютным методом НАА. Достоверность данных, полученных с помощью НАА, также подтверждается успешным участием в квалификационном тесте PTNAAIAEA/15, который проводился Международным агентством по атомной энергии в 2018 г.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главный вывод, полученный в результате данных исследований, состоит в том, что все изученные образцы керамики, включая явно «импортные» (поливные: №№ 11 и 15), не имели существенных различий ни по основным составляющим (кремний, алюминий, железо, магний), ни по микропримесям. Так что на первом этапе исследований трудно указать признаки, по которым могли различаться схожие по внешнему виду гончарные изделия. Различия не прослеживаются и между посудой, изготовленной в разные эпохи, что в целом не должно удивлять, поскольку для производства использовались, вероятно, одни и те же глинища. Наиболее удивительно совпадение элементного состава глин, имевших разное географическое происхождение (из Болгара, Нижнего Поволжья и неизвестного центра), однако единичность сравнительного материала позволяет допускать случайность таких совпадений. Для их проверки потребуются дополнительные исследования на более широких сериях образцов.

Сравнение результатов анализов формовочной массы гончарной керамики Болгара, выполненных методами АЭС [17] и НАА (наши исследования), показывают, что по ряду элементов совпадения оказались довольно полными. Так, по данным АЭС, доля железа в черепках (в пересчете на оксид Fe_2O_3) составляла от 3,7 до 9,0 % (со средними значениями в интервале 5–6 %), а по данным НАА — от 3,9 до 6,5 %. Доля оксида натрия по АЭС — от 0,6 до 1,9 % (с экстремальными отклонениями вверх до 3,3 %), по данным НАА — от 0,6 до 1,6 %. Доля хрома по АЭС составляла от 130 до 340 мг/кг, по НАА — от 161 до 282 мг/кг. То же можно сказать о содержании в образцах микропримесей никеля (АЭС — от 41 до 110 мг/кг, НАА — от 48 до 108 мг/кг), цинка (АЭС — от 31 до 133 мг/кг, НАА — от 76 до 157 мг/кг).

По некоторым элементам совпадения не столь явные, и данные АЭС дают несколько завышенные значения по стронцию (в основном более 200 мг/кг, иногда до 300 мг/кг), тогда как по НАА количество стронция колеблется в пределах от 124 до 209 мг/кг, с единственным максимальным значением 266 мг/кг (причем у образца, происхождение которого пока точно не установлено). В то же время по цирконию значения АЭС выглядят заниженными (от 150 до 270 мг/кг, с единственным значением 300 мг/кг) по отношению к данным НАА, показывающим значения от 221 до 495 мг/кг. Однако эти несовпадения могут объясняться разными эталонами, применявшимися при проведении анализов.

Таким образом, можно констатировать, что анализы по методу АЭС, проведенные в Казани, являются достаточно точными и их данные можно использовать в дальнейшей работе по изучению химического состава керамических масс.

В ходе исследований рассматриваемой серии образцов, как уже говорилось выше, использовался не только НАА, но и РФА. При этом выяснилось, что данные НАА и РФА несколько разнятся. Так, установлено, что РФА дал заниженные значения по железу и барию, хотя по многим другим элементам таких расхождений не замечено. Выяснение причин расхождений составляет отдельную задачу, важную для дальнейших исследований.

Если вернуться к собственно результатам проведенных исследований, то следует обратить внимание на те их результаты, которые можно назвать неожиданными. Речь идет о тех отклонениях в элементном составе керамики, которые требуют объяснения, поскольку, как уже отмечалось, в целом состав всех 15 образцов оказался очень близким как по основным составляющим, так и по микропримесям.

1. Образец № 10 отличался необычно высоким содержанием кальция (5,4 % в пересчете на оксид) при том, что все остальные образцы имели содержание этого оксида в размерах от 1,1 до 2,4 %, что вполне нормально для керамики из сильноожелезненных низкокарбонатных глин. Однако образец № 10 был единственным, относившимся к изделиям, внешняя поверхность которых покрывалась белым ангобом. Белый ангоб — покрытие, изготавливавшееся из нежелезненной (белой) глины, а такие глины часто бывают карбонизированными. Анализировалась сердцевина черепка, а не его поверхность, поэтому допустимы две версии объяснения случившегося:

- а) карбонатные соединения проникли вглубь черепка из ангобного покрытия;
- б) данный состав глины является ее изначальным свойством, а совпадение с наличием у сосуда ангобного покрытия совершенно случайное.

Для выяснения, какая из версий является наиболее верной, потребуются дополнительные исследования.

2. Образец № 11 отличался необычайно высоким содержанием свинца (0,35 % в пересчете на оксид) при том, что все остальные образцы содержали этого элемента на два порядка меньше. В данном случае объяснение этого отклонения представляется однозначным: данный образец был единственным в серии, который относился к поливному сосуду (туваку), глазурное покрытие которого состояло из свинцовой глазури (в составе таких глазурей свинец составляет от половины до 3/4 элементного объема). Глазурь наносилась на сосуды в эпоху средневековья в виде суспензии на водной основе. Просачивание воды в поры стенок сосуда могло способствовать переносу частиц глазури в глубину черепка. Видимо, просачивание было относительно небольшим, поскольку в черепок попало крайне незначительное количество свинцовой составляющей сырой глазури. Так как исходная сырая глазурь представляет собой взвесь, частицы свинцовых соединений в ней имеют такой размер, который не позволяет им проникнуть в объемные слои черепка на большую глубину, и содержание свинцовой составляющей крайне незначительно. Такое наблюдение сделано впервые и в литературе до сих пор описано не было.

3. Образец № 9 отличался повышенной долей меди. Хотя сама эта доля была крайне мала (0,0131 % в элементном составе), она все же была в 2–4 раза больше, чем у остальных образцов. Вторым отличием образца № 9 была повышенная доля натрия (2,3 % в пересчете на оксид), тогда как остальные проанализированные образцы показали содержание этого оксида в пределах 0,6–1,6 %. Отклонение вроде бы небольшое, и его можно

было бы принять за случайное, если бы не тот факт, что именно образец №9 принадлежал чаше, покрытой щелочной (натриевой) глазурью, окрашенной в бирюзовый цвет при помощи оксида меди. Такое совпадение не кажется случайным. Видимо, здесь, как и в случае с глазурованным туваком (см. выше), речь идет о проникновении составляющих жидкой (сырой) глазури в толщу стенок сосуда на этапе глазурования перед вторым обжигом изделия (глазурованные сосуды из глины обжигались два раза: первый раз неглазурованный сосуд, второй раз — после нанесения глазурного покрытия для его расплава и закрепления на поверхности). Очевидно, в толщу черепка проникало незначительное количество сырой глазури, содержавшей натрий, однако это проникновение все же имело место. Надо пояснить, что щелочные глазури обычно имеют очень низкую степень сплавливания глазури с черепком сосудов, изготовленных из глины, поэтому глазурь часто отслаивается от поверхности таких сосудов. Однако, как видим, даже при этом на начальном этапе нанесения водной суспензии происходило просачивание отдельных составляющих глазурного состава вглубь черепка, что и было обнаружено в результате проведенных исследований. Такая особенность также ранее не была зафиксирована аналитическими методами.

Первые итоги аналитического изучения химического состава керамики Болгара нельзя назвать сенсационными, однако они все же позволили получить такие данные, которые ранее не были известны исследователям средневековой керамики. Накопление данных, новые серии анализов могут существенно продвинуть знания о древнем керамическом производстве, предоставив сведения, которые невозможно получить иными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коваль В. Ю.* Первичная фиксация массового керамического материала на памятниках эпохи Средневековья и раннего железного века лесной зоны Восточной Европы // Методика полевых археологических исслед. Вып. 9. М.: ИА РАН, 2016. 126 с.
2. *Цетлин Ю. Б.* Древняя керамика. Теория и методы историко-культурного подхода. М.: ИА РАН, 2012. 384 с.
3. *Сайко Э. В.* Техника и технология керамического производства Средней Азии в историческом развитии. М.: Наука, 1982. 211 с.
4. *Поташева И. М., Светов С. А.* ICP-MS анализ древней керамики как метод определения источников сырья и места производства гончарной продукции // Учен. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2014. №4. С. 71–77.
5. *Tite M. S.* Methods of Physical Examination in Archaeology. London; New York: Seminar Press, 1972. 389 p.
6. *Rice P. M.* Pottery Analysis: A Sourcebook. Chicago; London: The Univ. of Ghicago Press, 1987. 559 p.
7. Laser Ablation ICP-MS in Archaeological Research / Eds.: R. J. Speakman, H. Neff. Albuquerque: Univ. of New Mexico Press, 2005. 200 p.
8. Fifty Years of Neutron Activation Analysis in Archaeology. Archaeometry. Special Iss. 2007. V. 49, No. 2. 420 p.
9. *Waksman S. Y., Pape A., Heitz C.* PIXE Analysis of Byzantine Ceramics // Nucl. Instr. Meth. B. V. 85. P. 824–829.
10. *Фронтасьева М. В.* Нейтронный активационный анализ в науках о жизни // ЭЧАЯ. 2011. Т. 42, вып. 2. С. 636–701.

11. Бобринский А. А. Гончарство Восточной Европы. Источники и методы изучения. М.: Наука, 1978. 272 с.
12. Хлебникова Т. А. Керамика памятников Волжской Болгарии. К вопросу об этнокультурном составе населения. М.: Наука, 1984. 240 с.
13. Хлебникова Т. А. Неполивная керамика Болгара // Город Болгар. Очерки ремесленной деятельности. М.: Наука, 1988. С. 7–102.
14. Кокорина Н. А. Керамика Волжской Булгарии второй половины XI — начала XV в. Казань: Ин-т истории АН РТ, 2002. 383 с.
15. Васильева И. Н. Гончарство Волжской Болгарии в X–XIV вв. Екатеринбург: Наука, 1993. 246 с.
16. Бахматова В. Н. Аналитические исследования домонгольской керамики Болгара: вопросы интерпретации // Средневековая археология евразийских степей. № 5. Казань, 2018. С. 93–100.
17. Koval V., Kuklina A. New Investigations of Volga-Bulgarian Ceramics // 12th Eur. Meeting of Ancient Ceramics: Conf. Program and Abstr., Padova, 2013. P. 145.
18. Храмченкова П. Х. Химический состав глин как индикатор сырьевого источника // Поволжская археология. 2014. № 2(8). С. 176–204.
19. Бахматова В. Н., Храмченкова П. Х., Ситдиков А. Г. Исследование керамики и источников глиняного сырья в керамическом производстве Среднего Поволжья XIII–XIV вв. // Поволжская археология. 2017. № 4(22). С. 126–146.
20. Куклина А. А. Неполивная керамика Болгара с раскопов в юго-восточной части городища (по материалам раскопов ССХVI, ССХXI, ССХХIII 2016 г.) // Средневековая археология евразийских степей. № 5. Казань, 2018. С. 186–193.
21. Бахматова В. Н., Куклина А. А. О связи технологии изготовления общеболгарских керамических сосудов с их функциональным назначением: характеристика формовочных масс (по материалам исследований Болгарского городища 2011–2012 гг.) // Поволжская археология. 2014. № 2(8). С. 230–255.
22. Кузнецов П. А. Активационный анализ. М.: Атомиздат, 1974.
23. Cheplakov A. et al. Irradiation Facility at the IBR-2 Reactor for Investigating Material Radiation Hardness // Nucl. Instr. Meth. B. 2014. V. 12(2).
24. Bulavin M., Kulikov S. Current Experiments at the Irradiation Facility of the IBR-2 Reactor // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1021. P. 012041-1–012041-4.
25. Frontasyeva M. V., Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu. Automation System for Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 309, Iss. 1. P. 27–38.
26. Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Chepurchenko I. A., Frontasyeva M. V. Automation System for Measurement of Gamma-Ray Spectra of Induced Activity for Multi-Element High Volume Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2 of Frank Laboratory of Neutron Physics at the Joint Institute for Nuclear Research // Part. Nucl., Lett. 2014. V. 11, No. 6(190). P. 1143–1149 (Phys. Part. Nucl. Lett. 2014. V. 11, No. 6. P. 737–742).
27. Дмитриев А. Ю., Павлов С. С. Автоматизация количественного определения содержания элементов в образцах методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ // Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т. 10, № 1(178). С. 58–64 (Dmitriev A. Yu., Pavlov S. S. Automation of the Quantitative Determination of Elemental Content in Samples Using Neutron Activation Analysis on the IBR-2 Reactor at the Frank Laboratory for Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research // Phys. Part. Nucl. Lett. 2013. V. 10, No. 1. P. 33–36).
28. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=400095>