

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 904, 543.5, 543.42, 543.442.2, 620.179.15, 616-073.75

КРАСНОЛАКОВАЯ АНТИЧНАЯ КЕРАМИКА: МЕТОДИКА КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2022 г. Е. Ю. Терещенко^{1,2,3,*}, А. М. Антипин¹, В. Б. Кварталов¹, А. В. Мандрыкина^{2,3},
П. Б. Гурьева², А. В. Смокотина⁴, Д. В. Журавлев^{2,5,**}, О. А. Алексеева¹, Е. Б. Яцишина^{2,3}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴Научно-исследовательский центр истории и археологии Крыма
Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

⁵Государственный исторический музей, Москва, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

**E-mail: denzhuravlev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Впервые выполнено комплексное исследование античной краснолаковой керамики понтийской и двух основных групп восточной сигиллаты (В, С) методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, рентгенодифракционного фазового анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновской томографии. В некоторых образцах обнаружено наличие тонкого слоя (ангоба), нанесенного на керамическую основу, вероятно, являющегося основой для формирования красного лака. Выявлены основные отличия лаковых слоев от глиняной основы – обнаружены признаки введения в состав лака железосодержащих пигментов, предположительно, для усиления окраски готовых изделий, карбоната калия и соды. Глиняная основа изученных образцов отличается повышенным содержанием равномерно распределенного кальция, калийсодержащими включениями и наличием частиц кварцевого песка.

DOI: 10.31857/S0023476122040178

ВВЕДЕНИЕ

Краснолаковая керамика, или *terra sigillata*, – высококачественная столовая посуда римского времени. Возникнув около середины II в. до н.э. в Восточном Средиземноморье, она попала в Италию в позднереспубликанское время и быстро стала модной и популярной. Буквально за несколько лет она распространилась из Италии по всему Средиземноморью и сопредельным регионам и на несколько столетий стала господствующим типом столовой посуды. Для археологов находки краснолаковой посуды являются своеобразным маркером, фиксирующим факт римского присутствия или наличия торгово-экономических связей с провинциально-римскими центрами. Сразу оговоримся, что термин “лак” – условный, скорее “лак” ближе к тому, что в современной литературе называется “ангоб”. В английском языке термину “краснолаковая керамика” соответствуют термины *red glazed*, *red gloss* и *red slip*.

История изучения краснолаковой керамики насчитывает более 100 лет [1, 2]. Многочисленные исследования ученых разных стран позволили выделить различные производственные центры краснолаковой керамики и разработать подробную хронологическую шкалу. Для ученых, работающих в Северном Причерноморье, наиболее важны исследования пионеров этих работ З. Цана [3], К. Кеньон [4], выделивших основные группы восточно-средиземноморской керамики, Дж. Хейса [5, стр. 1–96] и Д.В. Журавлева [6], в которых помимо разработки классификации керамики различных групп обобщены результаты работ других специалистов.

Большую важность имеют исследования древних мастерских, в которых производилась краснолаковая керамика [7, 8], дающие возможность достоверной привязки определенных типов посуды к производственному центру. Но наибольшую роль играют археометрические исследования древней керамики, позволяющие разделить весь

массив краснолаковой посуды на группы согласно ее химическому составу, а затем привязать эти группы к центрам производства, используя эталонные образцы глин с различных месторождений.

Два наиболее успешно зарекомендовавших себя метода исследования элементного состава — рентгенофлуоресцентный (РФЛА) и нейтронно-активационный (НАА) анализы. Наиболее значимых результатов в области исследования античной керамики добились лаборатории в Свободном университете в Берлине [9–13] и в Лионе [14, 15]. Х. Моммзенем из университета Бонна получены важнейшие результаты [16–20], позволившие разделить огромный массив восточно-греческой керамики VIII–VI вв. до н.э., прежде считавшийся единым, на целый ряд групп, связанных с различными производственными центрами.

Обычно в исследованиях используется только один из упомянутых методов, что связано, в том числе, с их высокой стоимостью. Возможность сопоставления результатов, полученных методами РФЛА и НАА, показана в [13]. В России применение этих методов в исследовании керамики греческого и римского времени пока характерно для коллективов, работающих совместно с европейскими, в основном немецкими, специалистами [21–23]. Исследования структуры краснолакового покрытия также выполнялись российскими учеными [24–26].

Для исследования керамических артефактов привлекается все больше физико-химических методов, которые позволяют получать данные о структуре и составе керамики различной степени детализации. Это открывает новые возможности для уточнения локализации артефактов, технологических особенностей их производства и т.п. [27–30]. Комплексные подходы, сочетающие интегральные и локальные методы исследования, показали свою эффективность при выявлении характерных особенностей образцов средневековой керамики из Эски-Кермена [31], фрагментов античных амфор из Фасоса, Синопы и других центров производства [32, 33].

Цель настоящей работы — оценка эффективности предложенного ранее комплекса методов [32–34], который включает оптическую микроскопию (ОМ) в сочетании с методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ), масс-спектрометрию с индуктивной связанной плазмой (МС-ИСП) и рентгенофазовый анализ (РФА), дополненный рентгеновской томографией (РТ) для выявления характерных особенностей краснолаковых античных изделий.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для отработки методики исследования и проверки ее эффективности использовали образцы изделий различных типов краснолаковой керамики — двух основных групп восточной сигиллаты и двух вариантов понтийской сигиллаты. Были специально отобраны образцы групп керамики, хорошо идентифицированные и описанные, с определенным местом производства (за исключением понтийской сигиллаты). В дальнейшем планируется сравнить полученные результаты с опубликованными данными европейских ученых. Отметим, что столь подробные совместные исследования керамического теста сосуда и лакового покрытия проводятся впервые. Все представленные образцы происходят из раскопок ГМИИ им. А.С. Пушкина под руководством В.П. Толстикова на акрополе столицы Боспорского царства — Пантикапея, на тему краснолаковой керамики из которого готовится к публикации монография Д.В. Журавлева и А.В. Смокотиной. Номера образцов соответствуют номерам рабочего каталога подготавливаемой монографии.

Краткая характеристика образцов

Eastern sigillata B (Восточная сигиллата B — ВСВ). Образец 280 (рис. 1). Фрагмент блюда (размер 8.8 × 5.0 см), диаметр венчика 17.0 см, высота 2.3 см, диаметр дна 14 см. Глина красная (2.5 YR 5/6), слоистая, с многочисленными включениями мелкой слюды. Красный лак (2.5 YR 4/8) по всей поверхности.

Время и место находки: Пантикапей, 2002. Ц.-С. 243/3.

I в. н.э. Место изготовления — современная Турция, город Траллы.

Eastern sigillata C (Восточная сигиллата C — ВСС)/Çandarlı ware. Образец 456 (рис. 2). Фрагмент верхней части миски (размер 11.0 × 8.9 см), диаметр 20.0 см. Глина красная (2.5 YR 5/6). Красный лак (2.5 YR 4/8) по всей поверхности.

Время и место находки: Пантикапей, 2005. Ц. 48-49/14.

Вторая половина II—начало III в. н.э. Место изготовления — Мастерская Чандарли (античная Питана), неподалеку от Пергама (современная Турция).

Pontic sigillata (Понтийская сигиллата — ПС). Образец 363 (рис. 3). Фрагмент верхней части чаши (размер 15.6 × 6.2 см), диаметр 15.0 см. Глина светло-красная (2.5 YR 6/6). Красный лак (2.5 YR 5/6-5/8) по всей поверхности с темными пятнами на внешней стороне бортика. Склеена из двух фрагментов.

Время и место находки: Пантикапей.

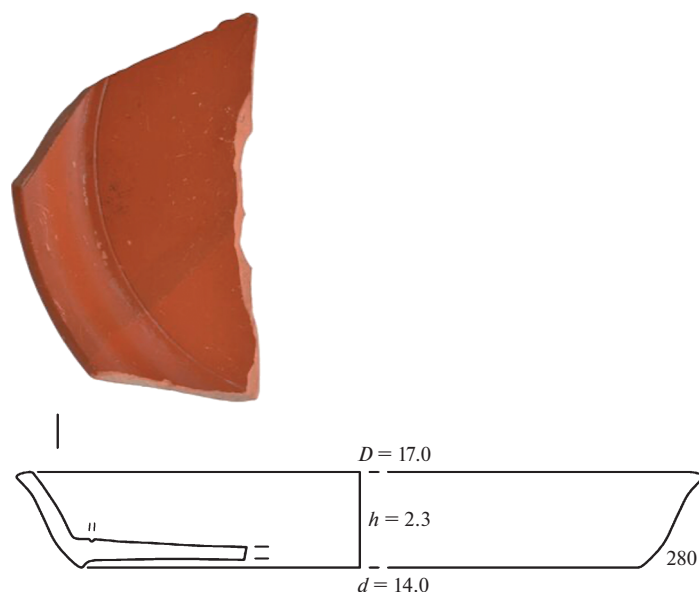


Рис. 1. Внешний вид и реконструкция формы образца 280.

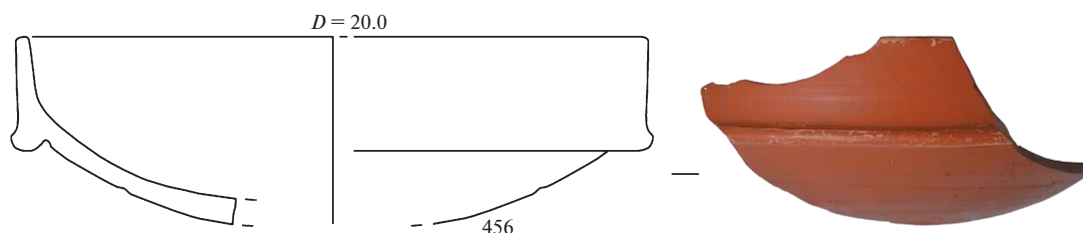


Рис. 2. Внешний вид и реконструкция формы образца 456.

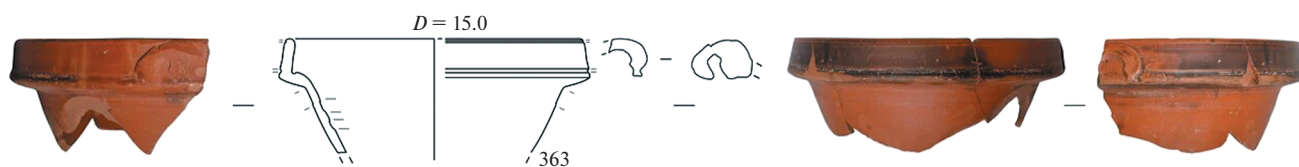


Рис. 3. Внешний вид и реконструкция формы образца 363.

Вторая половина I—первая половина II в. н.э. Место изготовления — точно не установлено, в бассейне Черного моря. Возможно, Северо-Западное (территории современной Румынии) или Юго-Восточное (территория современной Турции) Причерноморье.

Pontic sigillata variant (Понтийская сигиллата, вариант — ПСв). Образец 306 (рис. 4). Фрагмент верхней части чаши (размер 11.5 × 4.2 см), диаметр 16.5 см. Глина розовая (7.5 YR 7/4). Красный лак (10 R 4/6) по всей поверхности с более темной полосой (5 YR 3.2) на внешней стороне бортика. Склеена из двух фрагментов. Потертости и сбой лака на поверхности.

Время и место находки: Пантикапей, 2003. Ц.-С. 50/7.

Вторая половина I—первая половина II в. н.э. Место изготовления — точно не установлено, в бассейне Черного моря.

Методы исследования

В применяемом комплексе методов РФА и МС-ИСП использовали для получения общих характеристик глиняного теста: фазового и микропримесного составов. Рентгеновскую томографию использовали для визуализации особенностей внутреннего строения образцов и оценки

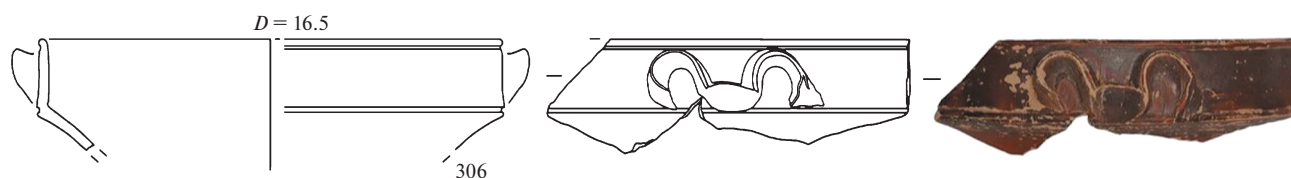


Рис. 4. Внешний вид и реконструкция формы образца 306.

пористости глиняной основы. Метод РЭМ/ЭРМ применяли для изучения локальных характеристик глиняного теста и слоев лака.

Рентгенофазовый анализ в контексте изучения объектов культурного наследия является обобщающим интегральным методом, характеризующим относительно большой объем пробы. Данные РФА получены с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$). Диапазон сканирования для всех образцов составил от 2° до 75° по 2θ с шагом 0.02° . Для исследований небольшие фрагменты амфор растирали в агатовой ступке и засыпали в рентгеноаморфную кювету. Толщина лакового слоя составляла около 1 мм, его плотность и хорошая адгезия к глиняной основе привели к тому, что при пробоподготовке не удалось разделить лаковое покрытие и глину из объема сосуда. Уменьшение размеров пробы (скол/соскоб тонкого поверхностного слоя) неизбежно привело бы к падению интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения и дополнительно затруднило интерпретацию полученных результатов. Кроме того, с уменьшением объема проб повышается вероятность фиксации локальных особенностей, не отражающих общую минералогическую картину. Качественный анализ фазового состава проведен с помощью пакета программ Miniflex Guidance [35], PDXL-2 [36] и актуальных баз данных ICDD и ICSD. Количественный анализ по методу Ритвельда проведен в программе Jana2006 [37].

Исследования микроэлементного состава краснолаковой керамики методом МС-ИСП выполнены на масс-спектрометре iCapQ-c (Thermo Scientific). Метод позволяет идентифицировать наличие порядка 50 элементов с определением их количественного содержания вплоть до $10^{-8}\%$. Для устранения влияния матричного эффекта использованы внутренние стандарты — скандий (Sc 45), индий (In 115) и висмут (Bi 209), их конечная концентрация в исследуемом растворе составляла 2 мг/кг. Для устранения интерференций от полиатомных частиц была использована методика дискриминации по кинетической энергии с помощью реакционно-столкновительной ячейки (газ — $8\% \text{H}_2$ в He) [34]. Пробоподготовку (растворение образцов) и измерения выполняли в соответствии с [33]. Важной особенностью метода

МС-ИСП является возможность обнаруживать следовые концентрации элементов в составе образца. Зачастую именно по этим элементам можно классифицировать определенный набор керамического материала.

Электронно-микроскопические исследования лакового слоя и основы изделий проводили методом РЭМ/ЭРМ на двухлучевом растровом электронном микроскопе с фокусированным ионным пучком Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) с системой ЭРМ (EDAX) при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме “естественной среды” (30 Па), позволяющем изучать немаetalлические образцы без нанесения дополнительного проводящего покрытия. Для проведения этих исследований были изготовлены поперечные шлифы образцов (рис. 5) с помощью шлифовально-полировочного станка Saphir 530. Для определения толщины лакового слоя важным условием было получение строго поперечных шлифов. ЭРМ-исследование элементного состава лакового слоя проводили на поверхности фрагментов изделий. Глубина проникновения электронов в образец меньше толщины лакового слоя, поэтому флуоресцентный сигнал от материала основы не вносил искажений в данные об элементном составе лака. Элементный состав глиняной основы определяли в центральной области поперечных шлифов образцов. Для выявления общих особенностей изделий и определения более локальных характеристик лакового слоя регистрировали карты распределения элементов по толщине стенок сосудов.

РТ-исследования внутреннего строения фрагментов керамики выполняли на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI) на трубке открытого типа при напряжении 100 кВ, токе 150 мкА (программный пакет efX-DR). Теневые проекции регистрировались позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer, сцинтиллятор прямого осаждения на основе CsI : Tl с размером матрицы 2048×2048 пикселей, размер пикселя 200×200 мкм, динамический диапазон 16 бит. Размер фокусного пятна составил 15 мкм, геометрическая нерезкость — порядка 200 мкм, размер эффективного пикселя — 7×7 мкм. Время экспозиции одного кадра — 0.17 с, усиление — 0.5 пФ. Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом 0.18° . Съемка осуществлялась в режиме subpix (позво-

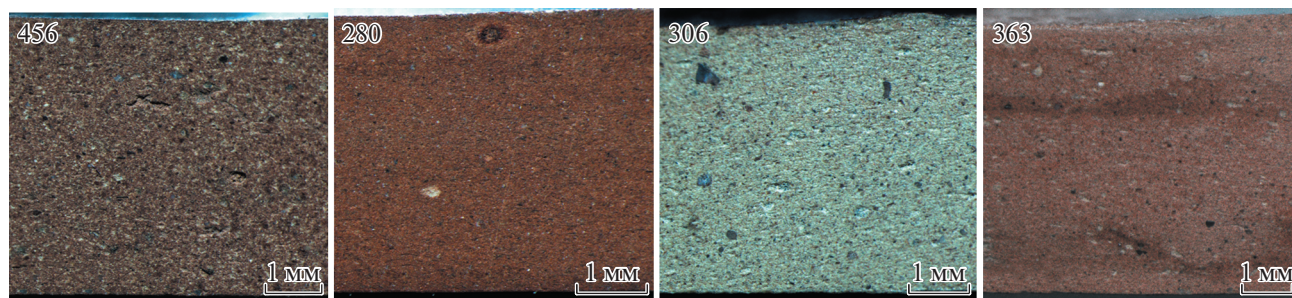


Рис. 5. Фото поперечных шлифов образцов.

ляет уменьшать эффективный размер пикселя изображения в 2 раза). Для реконструкции томографических срезов использовали программный пакет efX-CT. Визуализацию данных и расчет пористости осуществляли с помощью программного обеспечения Volume Graphics studio 3.5.1. Минимальный диаметр регистрируемых проб составлял 30 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (табл. 1) в составе всех изученных образцов обнаружены кварц, натрий-кальциевые и калиевые полевые шпаты (ПШ), клинопироксены (диопсид). Также в образцах восточной сигиллаты В (280) и С (456) обнаружен мусковит, 28 и 3% соответственно. Помимо этого, во всех образцах, кроме 306, найдены фазы гематита (красный железняк) и минералов группы ортопироксенов. Отметим, что по фазовому составу очень близки образцы 280 и 456 – различия между ними наблюдаются только в процентном содержании ПШ альбит-анортитовой группы и слюды. Образец 306 выделяется наличием геленита.

По данным МС-ИСП (табл. 2) состав исследуемых образцов является достаточно типичным для керамических изделий. Наибольшую концентрацию среди элементов, детектируемых методом

МС-ИСП, имеют катионы железа (на уровне 4.3–7%), титана (0.4–0.5%), марганца (0.07–0.09%), бария (0.022–0.04%), хрома (0.001–0.028%), стронция (0.015–0.026%). Средняя степень содержания (0.005–0.02%) относится к таким элементам, как Li, B, V, Zn. Такие элементы, как Be, Co, Cu, Ga, Ge, As, Zr, Nb, Ce, Pb, представлены в концентрациях менее 0.005%, однако являются значительными и хорошо детектируемыми примесями.

Образцы 306 и 363 имеют очень схожий состав по некоторым достаточно характерным элементам – Ti, V, Mn, Cu, Ge, As, Zr. Также отметим исключительное сходство по содержанию Be, Sb, Hf, обнаруженных в концентрациях ~0.00005–0.00002%, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu в концентрациях 0.000006–0.00001%.

Образец 280 отличается от остальных присутствием Sn, а также самым высоким содержанием Be, Ti, V, Co, Nd, Pb, Cu, U, W (в 1.5–2 раза выше, чем в остальных образцах) и Cr, Fe, Ni, Zn, Ga (в 2–5 раз выше). Можно предположить, что сырье для изготовления этой керамики было добыто на территории, богатой соответствующими ископаемыми или рудами. Интересно, что содержание В и Zr в образце 280 значительно ниже по сравнению с остальными образцами. Образцы 280 и 456

Таблица 1. Данные РФА о минералогическом составе керамических образцов

Минерал	Образец			
	280 ВСВ	306 ПСв	363 ПС	456 ВСС
Кварц	29(1)	28(3)	45(4)	25(4)
ПШ группы альбит-анортит (Ca, Na)(Al, Si)[AlSi ₂ O ₈]	16(3)	25(3)	36(3)	36(2)
ПШ группы микроклин-санидин-ортоклаз K[AlSi ₃ O ₈]	2(2)	3(2)	5(2)	3(3)
Слюды (мусковит) KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀][OH] ₂	28(3)			3(4)
Клинопироксены (диопсид) CaMg[Si ₂ O ₆]	19(3)	30(2)	5(2)	27(3)
Ортопироксены (Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]	3(2)		4(1)	2(2)
Гематит Fe ₂ O ₃	3(1)		5(2)	4(3)
Геленит Ca ₂ Al[(AlSi)O ₇]		14		

Таблица 2. Микроэлементный состав образцов краснолаковой керамики по данным МС-ИСП (мг/кг)

	ПО	280	306	363	456
7Li	0.143	40.435	49.478	60.975	33.643
9Be	0.009	3.496	1.873	2.059	2.015
11B	3.719	54.948	86.833	70.912	63.396
45Sc		Внутренний стандарт			
49Ti	2.192	5109.667	4080.019	4310.682	4865.879
51V	0.266	132.418	103.853	100.810	93.008
52Cr	0.572	280.350	208.961	86.808	199.730
55Mn	0.283	895.951	664.069	685.094	806.526
56Fe	6.231	70406.050	43389.930	40682.270	49396.900
59Co	0.107	39.945	21.600	15.698	26.430
60Ni	0.514	423.890	150.487	55.312	164.758
63Cu	0.290	52.826	36.533	35.411	46.805
66Zn	3.283	168.979	85.437	81.134	82.851
71Ga	0.077	30.065	15.143	18.642	17.710
73Ge	0.293	6.814	4.382	4.023	4.899
75As	0.198	14.306	6.430	5.403	25.949
77Se	12.193	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
88Sr	0.228	150.324	258.327	165.589	155.440
89Y	0.099	1.095	3.834	2.154	1.253
90Zr	0.126	25.754	44.157	46.116	42.045
93Nb	0.146	17.170	9.831	12.806	11.560
98Mo	2.591	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
107Ag	0.087	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
111Cd	0.085	0.313	0.187	< ПО	< 2ПО
115In		Внутренний стандарт			
118Sn	1.075	4.781	< ПО	< ПО	< ПО
121Sb	0.048	2.632	0.531	0.721	1.792
125Te	3.606	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
136Ba	0.321	328.713	221.138	396.442	238.272
139La	1.480	< 2ПО	3.051	3.659	< 2ПО
140Ce	0.169	35.915	11.850	27.765	17.720
141Pr	0.003	0.688	0.992	0.988	0.508
143Nd	0.005	2.687	4.223	3.975	1.929
147Sm	0.019	0.529	0.907	0.825	0.394
151Eu	0.004	0.124	0.231	0.207	0.100
155Gd	0.067	2.015	1.947	2.555	1.361
159Tb	0.003	0.065	0.124	0.112	0.053
161Dy	0.007	0.363	0.711	0.556	0.290
165Ho	0.003	0.059	0.147	0.114	0.059
167Er	0.006	0.137	0.393	0.973	0.196
169Tm	0.003	0.025	0.167	0.062	0.028
172Yb	0.003	0.126	0.412	0.433	0.186
175Lu	0.002	0.016	0.065	0.059	0.028
178Hf	0.024	0.774	1.484	1.490	1.420
181Ta	0.296	1.178	0.605	0.875	0.748

Таблица 2. Окончание

	ПО	280	306	363	456
182W	0.041	2.168	1.156	1.502	1.125
187Re	0.054	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
205Tl	0.068	1.026	< ПО	0.601	< 2ПО
208Pb	0.356	37.418	17.776	25.189	20.788
209Bi		Внутренний стандарт			
232Th	0.329	1.021	1.205	1.604	1.007
238U	0.012	3.741	1.606	1.935	2.174
ΣPЗЭ		42.750	25.220	42.283	22.852

Примечание. ПО – предел обнаружения элементов.

Таблица 3. Данные РЭМ/ЭРМ-анализа состава образцов в приповерхностной зоне и в центре черепка

	280			306			363			456		
	п1	Ц	п2	п1	Ц	п2	п1	Ц	п2	п1	Ц	п2
C	1.8	1.7	1.7	3.7	4.7	5.3	4.9	1.9	15.5	2.1	2.1	6.8
O	18.5	18.9	17.8	21.5	21.2	19.8	21.2	19.6	16.1	14.6	16.5	14.1
Na	0.4	0.4	0.4	2.3	0.7	2.0	0.4	0.5	0.3	1.2	0.5	1.1
Mg	1.2	2.8	1.3	0.6	2.3	0.7	0.9	1.3	0.7	1.2	2.1	1.1
Al	18.4	12.9	19.0	18.1	8.2	18.3	19.2	11.7	16.5	19.1	9.9	17.9
Si	25.1	27.3	26.0	22.1	24.7	22.5	27.4	36.2	24.7	27.0	28.9	26.1
Si/Al	1.364	2.116	1.368	1.221	3.012	1.230	1.427	3.094	1.497	1.414	2.919	1.458
S				0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1			
Cl	7.2	1.0	6.6		0.7		0.4	1.8	0.5		2.1	0.1
K	4.8	5.8	4.8	13.2	3.7	12.4	6.2	5.3	6.1	12.5	4.1	11.7
Ca	4.6	11.7	4.6	3.7	23.2	3.5	4.7	9.6	4.0	3.2	18.7	2.9
Ti	0.7	0.9	0.6	1.3	0.6	1.3	1.1	0.9	1.0	0.8	1.0	0.8
Fe	17.4	16.7	17.2	13.3	9.9	14.2	13.4	11.2	14.5	18.1	14.0	17.4

Примечание. Лаковые поверхности – п1 и п2, основа (центральная область шлифа) – Ц.

имеют очень близкие концентрации таких PЗЭ, как La, Pr, Eu, Tb, Tm, а содержание Но идентичное (0.000006%).

Таким образом, изученные образцы обладают типичным и одновременно разнообразным минеральным и микроэлементным составом, связанным с географией и хронологией производства рассматриваемых сосудов. Уже на данном этапе исследований сходство по характерным элементам между образцами 306 и 363 наряду с некоторыми морфологическими признаками позволило более уверенно идентифицировать образец 306 как вариант группы Pontic sigillata (Понтийская сигиллата). Первоначально благодаря визуальной близости его глиняного теста и лакового покрытия с краснолаковой керамикой Eastern sigillata A (Восточная сигиллата А) не исключалась также возможность производства это-

го сосуда на территории современной Сирии, неподалеку от Антиохии на Оронте.

Детальное сравнение элементного состава лака и глиняной основы было выполнено методом РЭМ/ЭРМ. Выявлено, что их элементный состав существенно различается по следующим показателям (табл. 3, рис. 6):

– соотношение содержаний Si и Al в лаке составляет 1.2–1.4, в то время как в глиняной основе это соотношение находится в диапазоне 2.1–3.1;

– для всех образцов в лаковых слоях содержание Ca и Mg на 5–20% ниже, чем в основе;

– для образцов 306, 363 и 456 содержание Fe в лаке больше по сравнению с основой на 2.2–4.1%, а в образце 280 концентрации железа в основе и лаке различаются на 0.5–0.7%;

– в образцах 306 и 456 слои лака отличаются повышенным содержанием Na и K, а в образце 280 содержание Cl в слое лака составляет 6.6–7.2%;

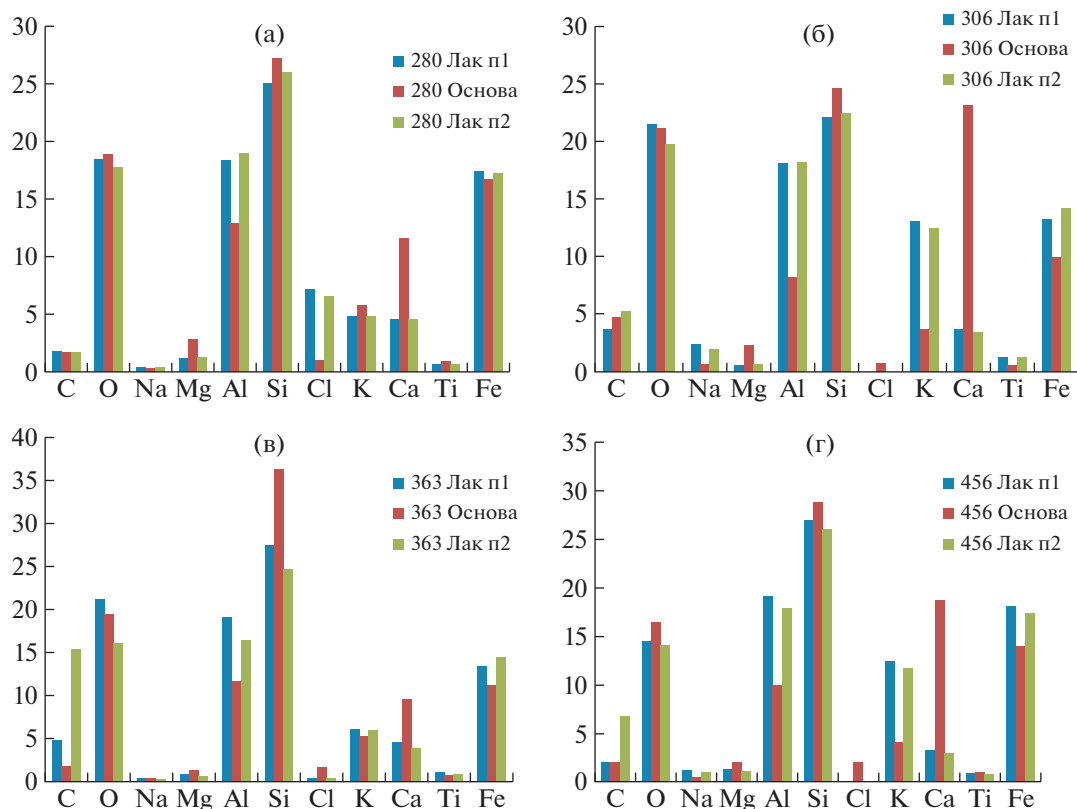


Рис. 6. Сравнение элементного состава лака и основы для образцов: а – 280, б – 306, в – 363, г – 456.

– среди особенностей лака образца 306 можно также отметить повышенное содержание Ti относительно основы и других образцов.

Анализ карт распределения элементов, полученных методом РЭМ/ЭРМ от обеих лаковых поверхностей для каждого из образцов (на рис. 7 представлены в качестве примера карты, полученные для образца 456), показывает, что:

– в составе основы всех образцов наблюдаются частицы с повышенным содержанием Si (рис. 8). Это согласуется с данными РЭМ/ЭРМ (табл. 3) о повышенном содержании Si в основе по сравнению со слоями лака. Возможно, в данном случае это кварцевый песок, добавленный в глину основы в качестве отошителя;

– у всех образцов наблюдается контраст в распределении Ca (рис. 8) – почти однородном в основе и существенно сниженном в области лаковых слоев (рис. 6);

Таблица 4. Толщина лаковых слоев с двух сторон образцов по данным РЭМ

	280		306		363		456	
<i>d</i> , мкм	п1	п2	п1	п2	п1	п2	п1	п2
	21.3	13.1	15.0	14.0	2.7	2.8	6.7	7.1

– в лаке образцов 456, 363 и частично 306 наблюдаются (рис. 9) контрастные включения, соответствующие частицам с повышенным содержанием Fe, что находится в соответствии с данными РЭМ/ЭРМ (табл. 3) об увеличенном содержании Fe в лаке этих образцов. При этом в керамической основе образцов 306 и 363 (рис. 10) также выявляются частицы с повышенным содержанием Fe;

– в образцах 280, 306 и 363 в некоторых зонах непосредственно под лаковым слоем обнаруживаются области с повышенным содержанием C.

Оценка толщины лаковых слоев по данным РЭМ с уточнением по ЭРМ-картам распределения элементов приведена в табл. 4.

Визуализация внутреннего строения образцов показала (рис. 11) наличие в образце 280 приповерхностных слоев (A1, A2), вероятно ангоба, толщиной 570 и 250 мкм соответственно. Также в образце наблюдались поглощающие слои, располагающиеся вдоль поверхности на глубине от 0.3 до 0.6 мм от нее (граница между слоями ангоба A1, A2 и керамической основой) и отличающиеся по интенсивности от среднего значения интенсивности образца на 5–8%. Толщина поглощающих слоев варьировалась от 40 до 90 мкм. Кроме того, в средней части образца имеется область с

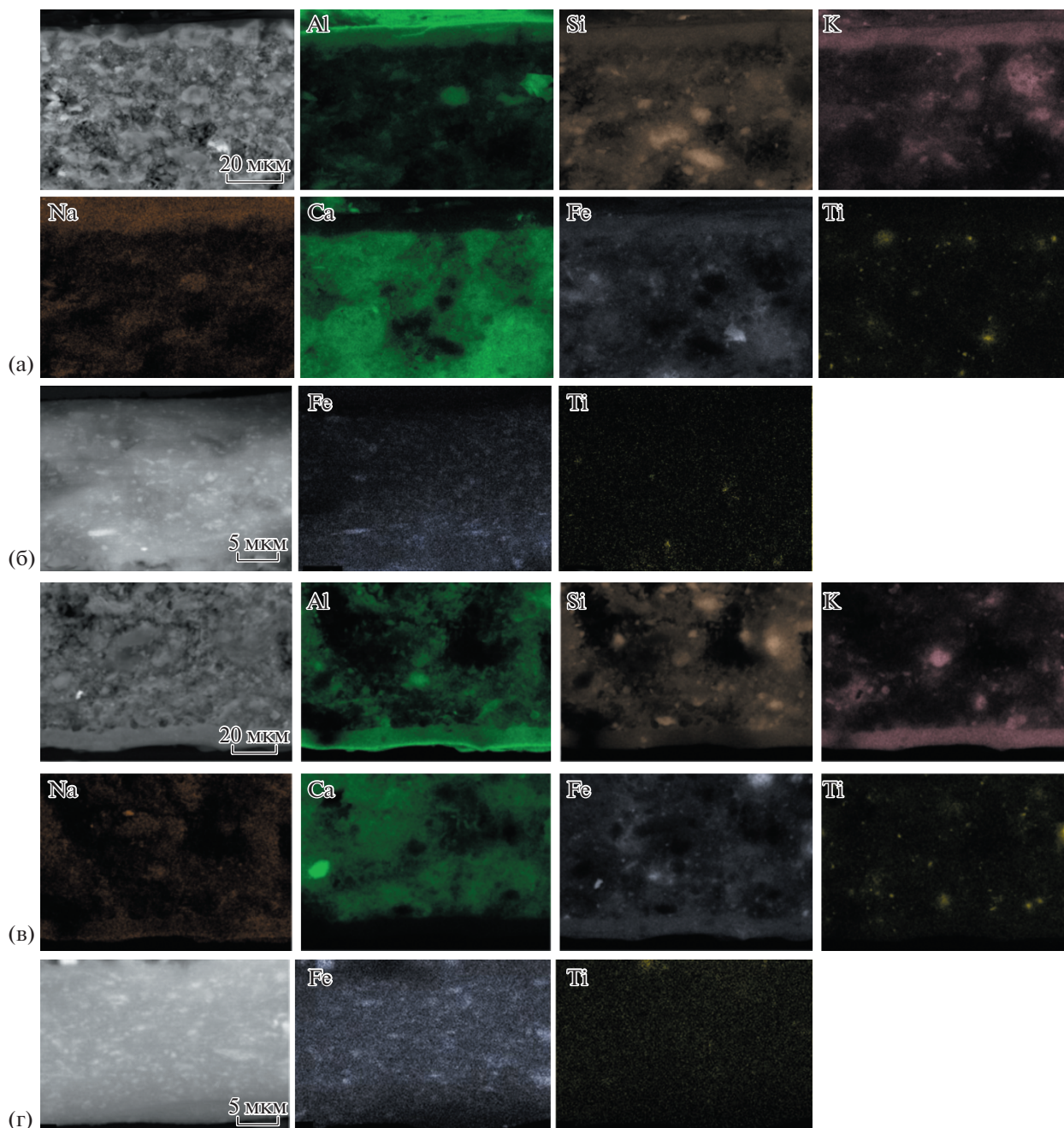


Рис. 7. Карты распределения элементов по толщине стенки сосуда для двух поверхностей образца 456: а, в – в областях лакового слоя и основы; б, г – в области лакового слоя при большем увеличении.

меньшим контрастом, переходящая в крупные полости, отличающиеся по интенсивности от среднего значения на 10%.

В остальных образцах – 306 и 363 – слоистая структура приповерхностной области не так ярко выражена. В частности, отсутствовал слой повышенной электронной плотности между ангобом и керамической основой. Тем не менее в образце 306 (рис. 11б) в области лака было выявлено фрагментарное наличие тонкого поверхностного слоя

толщиной ~90 мкм. В образце 363 (рис. 11в, А1) по всему образцу зафиксировано наличие слоя толщиной 1.0–1.2 мм, огибающего керамическую основу, в том числе в областях с утратами лака. В образце 456 приповерхностный слой (ангоб) не обнаружен (рис. 11г).

Толщина слоя лака в образцах по РТ-срезах составляла около 20–40 мкм (п1, п2 на рис. 11), но надо отметить, что разрешение эксперимента не позволяло установить ее точное значение. Дан-

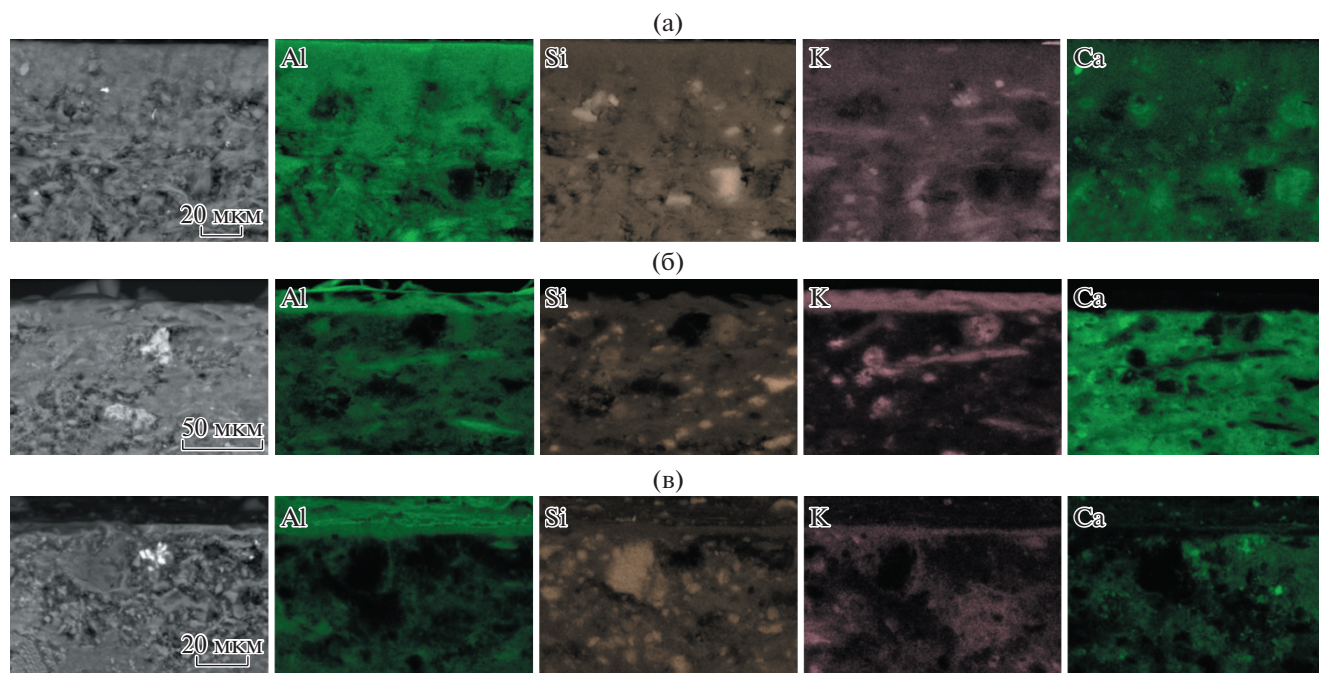


Рис. 8. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах и карты распределения Al, Si, K и Ca в области лака и стенки сосуда для образцов: а – 280, б – 306, в – 363.

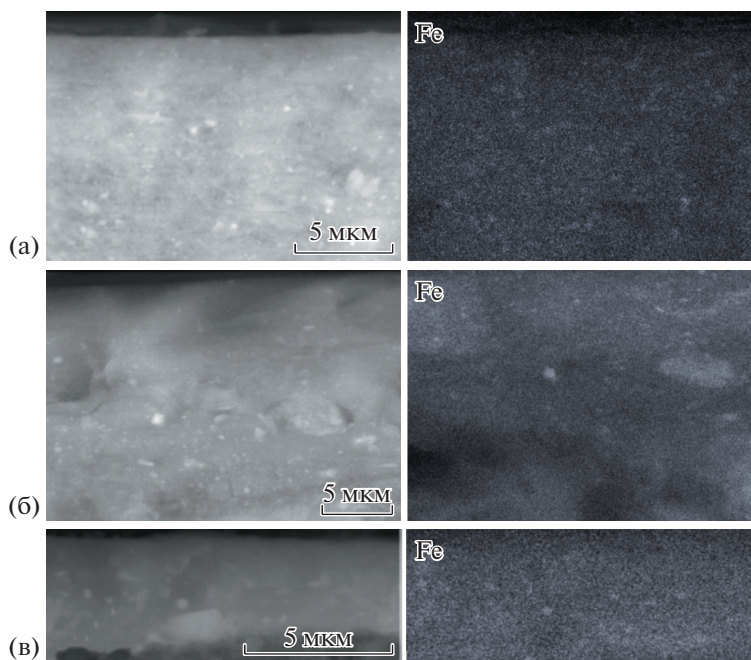


Рис. 9. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах и карты распределения Fe в области лака для образцов: а – 280, б – 306, в – 363.

ный параметр был определен с высокой точностью методом РЭМ (см. выше).

Результаты анализа пористости образцов по данным РТ представлены в табл. 5. Во всех образцах мелкие поры распределены равномерно по

объему. Также присутствуют крупные единичные поры или конгломераты мелких пор, в основном распределенных хаотично по объему образца. Исключение – образец 306, в котором крупные скопления пор расположены вблизи поверхно-

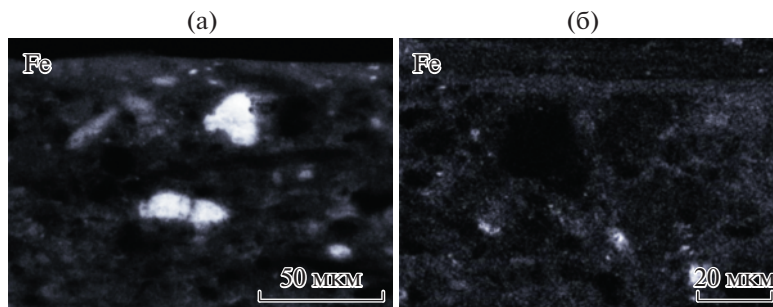


Рис. 10. Карты распределения Fe в области лака и стенки сосуда для образцов: а – 306, б – 363.

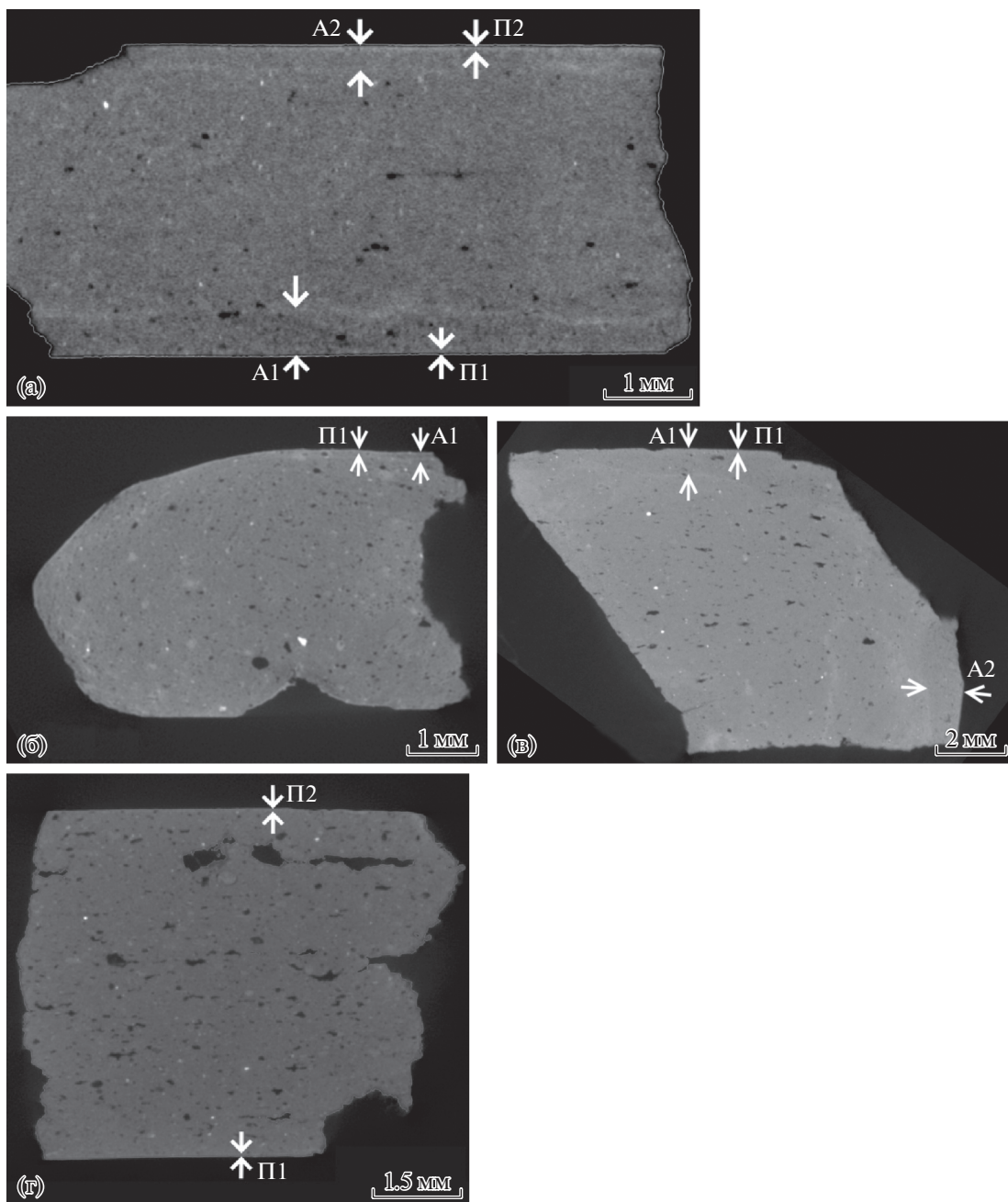


Рис. 11. Томографические срезы, перпендикулярные лаковой поверхности, для образцов: а – 280, б – 306, в – 363, г – 456.

Таблица 5. Параметры пористости образцов по данным РТ

Образец	Характерный размер пор, мм ³	Суммарный объем пор от общего объема образца	Характер распределения пор
280	~6 × 10 ⁻⁴ ~0.03–0.04	~1.16%	равномерно по объему единичные крупные поры, хаотично в объеме
306	~0.001 ~0.04–0.12	~6.5%	равномерно по объему крупные скопления пор, расположенные вблизи поверхности образца
363	~0.004 ~0.04–0.1	~2.35%	равномерно по объему конгломераты пор, расположенные хаотично
456	~6 × 10 ⁻³ ~0.01–0.06	~5.74%	равномерно по объему единичные конгломераты мелких пор, расположенные хаотично по всему объему

сти. Наименьший обнаруженный суммарный объем пор – 1.16% в образце 280, наибольший – около 6.5% в образце 306.

Таким образом, в трех образцах зафиксирован слой покрытия (ангоба), на поверхности которого находится лаковый слой. Вероятно, лаковый слой формировался в процессе обжига, причем состав ангоба позволял добиться заметного стеклования с закрытием пор, что улучшало водонепроницаемость изученных керамических изделий.

Отметим, что наиболее сохранившийся ангоб наблюдается на образце восточной сигиллаты В, для которой характерно высокое качество изделий. Возможно, технологическая необходимость столь плотного покрывающего слоя была обусловлена высокой степенью слоистости глиняной основы, отмечаемой археологами.

Различия в составе глиняного теста и лака с внутренней и внешней поверхности сосуда позволяют говорить об особенностях технологий, использовавшихся при подготовке мелкодисперсной фракции глины, служащей основой для краснолакового покрытия. В частности, можно предположить, что имело место добавление в состав «лаковой» смеси железосодержащего соединения, вероятно, охры, для усиления красного цвета покрытия при восстановительном обжиге. Также в большинстве образцов обнаружено повышенное содержание калия, а в двух образцах и натрия, что позволяет предположить добавление поташа (карбоната калия) и соды для повышения пластичности и улучшения адгезии лакового слоя.

К сожалению, полученные данные не позволяют подтвердить или опровергнуть информацию об изготовлении сосуда и лакового покрытия из одной исходной глины (одного месторождения). В составе основы наблюдается повышенное содержание равномерно распределенного кальция, неравномерные включения калия и частиц кварцевого песка, и имеющихся данных пока не-

достаточно, чтобы определить искусственный или естественный характер данных особенностей. Тем не менее предложенный в настоящей работе комплексный подход, включающий общую характеристику образцов и независимые исследования глиняной основы и лаковых поверхностей сосудов, в дальнейшем позволит получить достаточные для решения этого вопроса данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнены комплексные исследования античной краснолаковой посуды. Показано, что комплекс методов, включающий растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, рентгенодифракционный фазовый анализ и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, позволяет выявлять характерные особенности глиняной основы и лаковых слоев. Анализ данных позволил сделать предварительные выводы о возможных технологических приемах, использовавшихся при изготовлении краснолаковой посуды. В частности, в некоторых образцах обнаружено наличие тонкого слоя, нанесенного на керамическую основу, поверхность которого в результате термической обработки оплавлялась и становилась лаком. Также определено наличие в глиняной основе кварцевого песка и выявлено введение в состав лака железосодержащих пигментов, предположительно, усиливающих окраску готовых изделий, и карбоната калия и соды, вероятно, для улучшения пластических свойств лакового слоя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант офи-м № 17-29-04201) в части РЭМ/ЭРМ, РФА и МС-ИСП исследований античной керамики, Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»

РАН в части развития методов характеристики многофазных многокомпонентных систем. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика” при поддержке Минобрнауки. Исследования методом рентгеновской томографии выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения проекта 15.СИН.21.0013 (Соглашение № 075-11-2021-087 от 22.12.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домжальски К. // Эллинистическая и римская керамика в Северном Причерноморье. I. / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 17.
2. Журавлев Д.В. // Эллинистическая и римская керамика в Северном Причерноморье. I. / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 31.
3. Wiegand T., Schrader H. Priene: Ergebnisse der Ausgrabungen und Untersuchungen in der Jahren 1895–1898. Berlin: Reimer, 1904. 492 s.
4. Crowfoot J.W., Crowfoot G.M., Kenyon K.M. Samaria-Sebaste vol. III, Samaria-Sebaste. Reports of the Work of the Joint Expedition in 1931-1933 and of the British Expedition in 1935. № 3: The Objects from Samaria. London: Palestine Exploration Fund. 1957.
5. Hayes J.W. Sigillate Orientali // Ceramica fine Romana nel Bacino Mediterraneo (tardo ellenismo e primo impero). Atlante delle forme ceramiche II. Enciclopedia dell'arte antica, classica e orientale. Roma: Istituto della Enciclopedia italiana, 1985. 406 p.
6. Журавлев Д.В. Краснолаковая керамика Юго-Западного Крыма первых веков н.э. (по материалам позднескифских некрополей Бельбекской долины). Симферополь: Деметра, 2010. 320 с. (Материалы по Археологии, Истории и Этнографии Таврии, вып. 9. Supplementum).
7. Loeschcke S. Sigillata-Töpfereien in Tschandarli: Bericht über die Ergebnisse einer Versuchsgrabung im Jahre 1911. Mann, 1912. 63 s.
8. Atlas of Roman Pottery Workshops from the Provinces Dacia and Lower Moesia/Scythia Minor (1st–7th centuries AD) / Eds Rusu V. et al. Cluj-Napoca: Editura Mega, 2018. 15 p.
9. Schneider G. // Acta Praehistorica et Archaeologica. 1989. V. 21. S. 7.
10. Schneider G. // J. Roman Archaeol. Suppl. Ser. 1993. № 6. P. 129.
11. Schneider G. // Archaeometry. 1996. V. 94. P. 189.
12. Schneider G. // Rei Cretariae Romanae Fautores (RCRF) Acta. 2000. V. 36. P. 525.
13. Schneider G., Japp S. // Istanbuler Mitteilungen. 2009. V. 59. P. 287.
14. Dupont P. // Dacia. Revue d'Archéologie et d'Histoire Ancienne. 1983. V. 27. P. 19.
15. Dupont P., Thomas A. // Greek Diversity in Egypt. Studies on East Greek Pottery and Exchange in the Eastern Mediterranean. Proceedings of the 28th British Museum Classical Colloquium 16th-18th December 2004. London: British Museum, 2006. P. 77.
16. Mommsen H., Kreuzer A., Lewandowski E. et al. // Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology / Eds. Hughes M. et al. British Museum Occ. Paper 82. London: British Museum Press, 1991. P. 57.
17. Beier Th., Mommsen H. // Archaeometry. 1994. V. 36. P. 287.
18. Akurgal M., Kerschner M., Mommsen H. et al. // Töpferzentren der Ostägäis. Archäometrische und archäologische Untersuchungen zur mykenischen, geometrischen und archaischen Keramik aus Fundorten in Westkleinasien. Jahreshefte des Österreichischen Archäologischen Institutes. Ergänzungsheft 3. Wien: Österreichisches Archäologisches Institut. 2002. S. 11.
19. Mommsen H., Sjöberg B.L. // Archaeometry. 2007. V. 49. P. 357.
20. Mommsen H., Schlotzhauer U., Villing A. et al. // Archäologische Studien zu Naukratis Band III: Griechische Keramik des 7. und 6. Jahrhunderts v. Chr. aus Naukratis und anderen Orten in Ägypten. 2012. S. 433.
21. Mommsen H., Schlotzhauer U., Zhuravlev D. // Боспорский феномен. Общее и особенное в историко-культурном пространстве античного мира. Материалы международной научной конференции. Часть 1. Санкт-Петербург, 2018. С. 286.
22. Моммзен Г., Журавлев Д.В., Шлотцауер У. Древние эллины между Понтом Эвксинским и Меотидой. К 10-летию Боспорской археологической экспедиции / Под ред. Журавлева Д.В., Шлотцауера У. М.: Исторический музей, 2016. 104 с.
23. Attula R., Dally O., Huy S. et al. // Phanagoreia und darüber hinaus... – Festschrift für Vladimir Kuznetsov. Göttingen: Cuvillier Verlag. 2014. S. 251.
24. Безруков М.Г. // Эллинистическая и римская керамика Северного Причерноморья. I. / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 120.
25. Безруков М.Г., Журавлев Д.В. // Эллинистическая и римская керамика Северного Причерноморья. I / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 107.
26. Журавлев Д.В., Безруков М.Г. // Тезисы докладов Отчетной сессии Государственного Исторического музея по итогам полевых археологических исследований и новых поступлений в 1991–1995 гг. М., 1996. С. 50.
27. Tite M.S. History of Scientific Research. The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis / Ed. Hunt A. Oxford Publ., 2016. P. 1.
28. Хорошун Т.А., Сумманен И.М. // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. Т. 8. С. 17.
29. Молодин В.И., Мыльникова Л.Н. // Самарский научный вестник. 2015. № 3 (12). С. 122.
30. Shoal S. // J. Archaeol. Sci. Rep. 2018. V. 21. P. 938.
31. Терещенко Е.Ю., Завадская И.А., Антипин А.М. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 314.
32. Мандрыкина А.В., Хмеленин Д.Н., Колобылина Н.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 832.
33. Антипин А.М., Кварталов В.Б., Светогоров Р.Д. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 484.
34. Терещенко Е.Ю., Антипин А.М., Васильев А.Л. и др. // Вестник “История керамики”. М.: ИА РАН. 2020. Вып. 2. С. 162.
35. Chinnathambi K. Miniflex Guidance. 2018.
36. PDXL 2: Advanced Integrated X-ray Powder Diffraction Suite // Rigaku J. 2012. V. 28. № 1. P. 29.
37. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. S. 345.