

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 902.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ФРАГМЕНТОВ КЕРАМИКИ СРЕДНЕВЕКОВОГО КРЫМА

© 2022 г. В. М. Пожидаев^{1,*}, А. В. Камаев¹, А. Ю. Лобода¹, Э. А. Хайрединова²,
А. И. Айбабин³, Е. Б. Яцишина¹

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

² *Институт археологии Крыма РАН, Симферополь, Россия*

³ *Научно-исследовательский центр истории и археологии Крыма Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия*

*E-mail: pojidaev2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 09.06.2021 г.

В конце IX–XI вв. в Крыму, Приазовье и на Нижнем Дону бытовали гончарные красноглиняные высокогорлые кувшины, использовавшиеся в качестве тары для хранения и транспортировки жидких или сыпучих продуктов. Большинство этих сосудов с внутренней стороны покрыто тонким слоем смолистого вещества. Представлено исследование фрагментов высокогорлых кувшинов со следами смоления на внутренней стороне, найденных в 2018–2019 гг. в ходе раскопок городища на плато Эски-Кермен. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии установлено, что эти фрагменты принадлежали сосудам, в которых хранилось красное виноградное вино.

DOI: 10.56304/S1992722321050198

ВВЕДЕНИЕ

Среди керамической тары, бытовавшей в конце IX–XI веков в Крыму, Приазовье и на Нижнем Дону, широкой популярностью пользовались гончарные красноглиняные высокогорлые кувшины с небольшим плоским дном, вытянутым корпусом и уплощенной ручкой (рис. 1). Цвет кувшинов темно-красный, почти коричневый или оранжевый [1, с. 63–66; 2, с. 104–105; 3, с. 58–60]. Высота кувшинов – 47–51 см, диаметр тулова в расширяющейся части 18–23 см. Вместимость таких кувшинов достигала 6–8 л, они использовались в качестве тары для хранения и транспортировки жидких или сыпучих продуктов [4, с. 285].

Большинство этих сосудов (согласно расчетам некоторых исследователей ~80% от общего количества) с внутренней стороны покрыто тонким слоем смолистого вещества, поэтому в специальной литературе их также называют “черносмолеными”. В 30-х годах прошлого столетия специалисты сектора археологической технологии Института истории материальной культуры АН СССР провели анализ фрагментов высокогорлых кувшинов из раскопок Таманского городища и определили, что покрывавшее их смолистое вещество имеет сходные признаки с “живицей” – смолой, вытекающей из хвойных деревьев. Согласно [5, с. 207] смоление должно было сделать

сосуд неспособным к пропусканию (или впитыванию) жидкостей через стенки.

В [4, с. 286–287] по результатам люминесцентного анализа смолистого вещества, сохранившегося на трех фрагментах высокогорлых кувшинов из раскопок Таманского городища, пришли к заключению о его нефтяном происхождении. Был также реконструирован механизм образования смолистого вещества в порах керамики: “Хранившаяся в кувшинах нефть частично впитывалась внутренней поверхностью стенок. При длительном использовании кувшинов адсорбция нефти была большей, при меньшем времени хранения нефти в сосудах – адсорбция, естественно, была меньшей. Отсюда различная степень “смоления” поверхности стенок кувшинов. Затем в течение десяти веков адсорбированная нефть испарялась, окислялась, испытывала воздействие бактерий и, возможно, каталитическое влияние глины и превратилась в твердое вещество, подобное битуму – асфальту” [4, с. 287]. Из письменных источников известно, что в Средние века на Тамани и, возможно, Керченском полуострове добывалась нефть, которая использовалась в медицине и как горючее для освещения в быту, но главным образом в военном деле в качестве основного компонента знаменитого “греческого огня” в византийской армии и флоте [3, с. 60].



Рис. 1. Сосуд из поселения на плато Тепсень.

В ходе раскопок 2018–2019 гг. на территории городища на плато Эски-Кермен при зачистке руин однефного храма в квартале 2 были выявлены обломки высокогорлых сосудов с остатками смоления на внутренней стороне. Поэтому целью данной работы стало определение природы внутреннего покрытия сосудов, для чего были проведены исследования смолистого вещества естественно-научными методами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования стали пять фрагментов керамических сосудов из раскопок 2018 и 2019 гг. на плато Эски-Кермен (рис. 2). На внутренней части керамических изделий виден слой темной субстанции. Для определения содержимого исследуемых сосудов были отобраны пробы с внутренней поверхности каждого фрагмента. Определение состава органических соединений

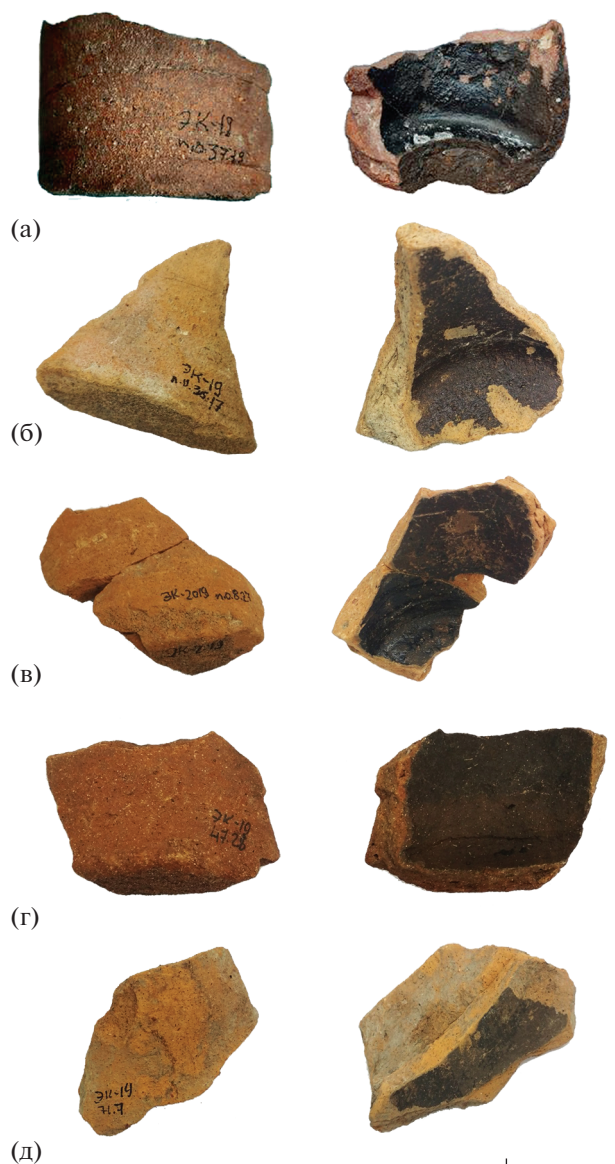


Рис. 2. Фрагменты сосудов из раскопок Эски-Кермена: ЭК-2018, № 37.39 (а), ЭК-2019, № 36.17 (б), ЭК-2019, № 8.27 (в), ЭК-2019, № 47.28 (г), ЭК-2019, № 41.7 (д).

проводили последовательной экстракцией образцов керамики разными растворителями.

Для исследования наличия остатков животной или растительной пищи, а также смолы хвойных деревьев соскобы с поверхности глиняных фрагментов (около 200 мг) экстрагировали в 3 мл смеси метанола и хлороформа (1: 2). Экстракцию проводили на ультразвуковой бане (УЗ) бане (60°C, 60 мин). Полученную взвесь центрифугировали (4000 об./мин, 10 мин). Жидкость над осадком отделяли, добавляли 50 мкл хлористого ацетила и нагревали при 60°C в течение 120 мин для получения метиловых эфиров жирных и смо-

ляных кислот. Реакционную смесь переносили в испарительную чашку и удаляли растворитель при комнатной температуре. Остаток растворяли в 50 мкл хлороформа.

Для идентификации остатков вина к образцам керамики со смоляным покрытием (около 200 мг) добавляли 3 мл 1 М водного раствора КОН и обрабатывали на УЗ-бане (90 мин, 70°C), полученную взвесь центрифугировали (4000 об./мин, 10 мин), жидкость над осадком переносили в испарительную чашку, подкисляли водным раствором HCl до pH = 3–4 и высушивали при температуре 40–50°C до сухого остатка. К сухому остатку добавляли 3 мл 1%-ного раствора серной кислоты в метаноле и нагревали с обратным холодильником в течение трех часов. После охлаждения к реакционной смеси добавляли 2 мл воды и 5 мл эфира и энергично встряхивали в течение 10 мин. После разделения слоев верхний органический слой количественно переносили в испарительную чашку и удаляли растворитель при комнатной температуре до сухого остатка. Остаток растворяли в 50 мкл хлороформа.

Экстракты анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Исследования проводили на газовом хроматографе HP 6890 с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975 фирмы "Agilent Technologies". Условия хроматографии: колонка капиллярная HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Начальная температура колонки 80°C (выдержка 4 мин); программирование температуры до 280°C со скоростью 5°C/мин. Выдержка при конечной температуре 15 мин. Газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, деление потока 1:10. Температура испарителя 280°C, граница детектора 280°C. Объем пробы 1 мкл. Детектирование проводили в режиме сканирования по полному ионному току.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная хроматограмма экстракта одного из образцов приведена на рис. 3а.

На хроматограммах экстрактов с поверхности керамики со следами смоляного покрытия не были обнаружены нормальные углеводороды с числом атомов C₂₀–C₃₅. Это позволило исключить наличие в составе смоляного покрытия продуктов нефтяного происхождения, а также пчелиного и растительного воска [6, 7]. Метилловые эфиры жирных кислот – биомаркеры животных жиров и растительных масел – также отсутствовали, что позволило исключить использование исследуемых керамических сосудов для приготовления и хранения животной и растительной пищи [8, 9].

На хроматограммах были обнаружены дегидроабиетиновая и 7-оксодегидроабиетиновая смо-

ляные кислоты, которые являются биомаркерами смолы хвойных пород деревьев (рис. 3а), а также различные алкил-замещенные производные фенантрена, основным из которых являлся ретен (1-метил-7-изопропил-фенантрен) – продукты термической деградации хвойной смолы [10, 11].

Кроме этого, в экстрактах смоляного покрытия фрагментов керамики были идентифицированы органические кислоты (рис. 3б): янтарная, яблочная, винная и сиреневая, характерные для остатков вина. Особенно интересно обнаружение сиреневой кислоты, которая признана маркером красного вина [12–14].

Происхождение пленки сосновой смолы на внутренней поверхности исследуемых керамических фрагментов может иметь несколько версий.

Первая гипотеза – сосновую смолу нагревали в керамическом сосуде для приготовления специального клеевого или защитного состава. Например, для ремонта глиняных или деревянных изделий, а также для покрытия днища лодок и кораблей в целях защиты древесины от разрушающего воздействия воды. В этом случае на внешней поверхности сосудов обнаруживались бы потеки смолы, пленка внутри сосуда была неодинаковой толщины, а остатки смолы, скапливаясь на дне, образовали бы толстый слой смолы. Визуальный осмотр фрагментов керамики показал наличие ровной тонкой пленки смолы на стенках и отсутствии натеков на дне сосуда.

Вторая гипотеза – сосновой смолой наполняли глиняный сосуд и использовали для окуривания помещения церкви.

Третья гипотеза – термически обработанной сосновой смолой покрывали внутреннюю поверхность глиняных сосудов для уменьшения проницаемости стенок. Такие сосуды могли использовать для хранения и транспортировки растительных масел, вина и других продуктов.

Для проверки этих гипотез провели исследование термического воздействия на сосновую смолу разными способами:

– нагреванием сосновой смолы в глиняном сосуде без использования открытого огня при ограниченном доступе воздуха – имитация приготовления клеевого или защитного состава;

– с использованием открытого огня. Для этого изготавливали импровизированный "светильник" – асбестовый жгут окунали в расплавленную смолу и поджигали.

Время термической обработки 1 ч. В эксперименте с зажженным жгутом, помещенным в смолу, пламя постоянно угасало и приходилось его вновь поджигать.

По окончании эксперимента образцы (около 200 мг) экстрагировали и анализировали методом ГХ-МС.

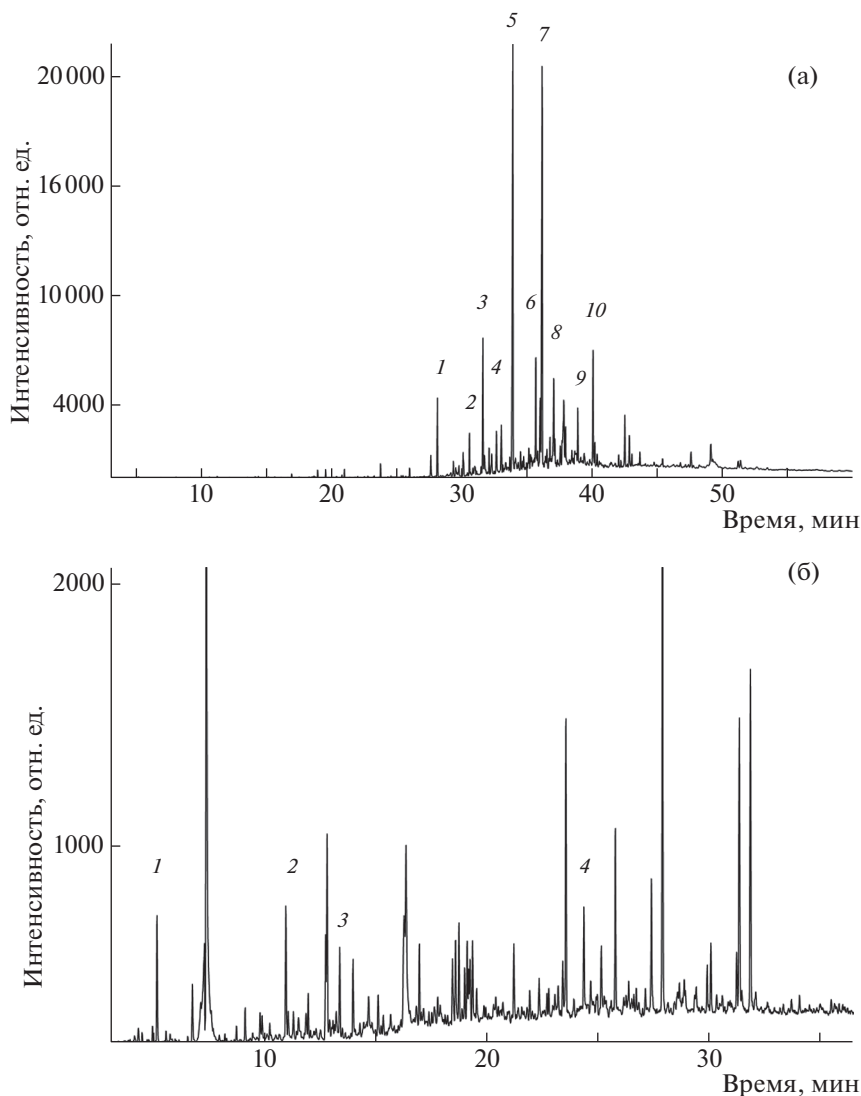


Рис. 3. Хроматограмма дериватизированного экстракта смоляного покрытия (а); пики: 1–4 – алкилзамещенные производные фенантрена, 5 – ретен, 6 – пимаровая, 7 – изопимаровая, 8 – дегидроабиетиновая, 9 – абиетиновая, 10 – 7-оксодегидроабиетиновая кислоты. Хроматограмма идентификации остатков вина в одном из исследуемых образцов смоляного покрытия керамики (б); пики: 1 – янтарная, 2 – яблочная, 3 – винная, 4 – сиреневая кислоты.

На хроматограммах обнаружены дегидроабиетиновая и 7-оксодегидроабиетиновая смоляные кислоты – продукты окисления смоляных кислот сосновой смолы. Кроме этого, на хроматограмме смолы, полученной нагреванием без использования открытого огня при ограниченном доступе воздуха, обнаружены различные алкилзамещенные производные фенантрена, основным из которых являлся ретен (1-метил-7-изопропил-фенантрен), являющиеся продуктами термической деградации хвойной смолы. С использованием открытого огня при доступе воздуха производные фенантрена не образовались. На хроматограмме смолы, извлеченной из “светильника”, производные фенантрена отсутствовали, а в составах смолы с поверхности фрагментов глиняных сосу-

дов фенантрены и ретен обнаружены. Следовательно, сосуды, фрагменты которых исследовали, не использовались в качестве “светильников” или для окуривания церковных помещений.

По результатам проведенных экспериментов наиболее достоверной выглядит третья гипотеза – термически обработанной сосновой смолой покрывали внутреннюю поверхность глиняных сосудов для уменьшения проницаемости стенок и использовали для хранения и транспортировки вина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно результатам проведенного исследования фрагменты гончарных высокогорлых кув-

шинов, найденные на плато Эски-Кермен, принадлежали сосудам, в которых хранилось красное виноградное вино. Для уменьшения проницаемости стенок внутреннюю поверхность глиняных сосудов покрывали термически обработанной сосновой смолой. Получающаяся при этом пленка внутри сосуда была неодинаковой толщины, и остатки смолы, скапливаясь на дне, образовали толстый слой смолы. При длительном использовании часть смолы растворялась в вине, что приводило к выравниванию и уменьшению толщины пленки смоляного покрытия. Эта гипотеза наиболее точно объясняет наличие тонких и ровных смоляных пленок на внутренней поверхности обнаруженных фрагментов древней керамики.

В “Геопониках”, византийской сельскохозяйственной энциклопедии X в., рекомендовалось осмаливать сосуды для вина сразу после их обжига в печи и повторять эту процедуру ежегодно, либо в случаях, когда вино начинало прокисать или смола сошла со стенок [15, с. 127, гл. 4.1; 8.3]. Процедура проводилась для улучшения качества вина: “осмаливание окажется самым действенным, если оно улучшит слабые вина, надолго сохранит те, которые легко портятся, и сделает их ароматными” [15, с. 128, гл. 6.3]. Там же советуется вливать красное вино в только что осмоленные сосуды [15, с. 129, гл. 7.4].

Таким образом, распространенные в конце IX–XI вв. высокогорлые кувшины были универсальной тарой, использовавшейся не только для перевозки нефти, но и для транспортировки и хранения вина. Выявление маркеров красного вина свидетельствует о присутствии этого напитка в рационе жителей города на плато Эски-Кермен, что расширяет представления о повседневной жизни средневекового населения Крыма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романчук А.И., Сазанов А.В., Седикова Л.В. Амфоры из комплексов византийского Херсона. Екатеринбург: Уральский государственный университет, 1995. 169 с.
2. Плетнева С.А. Древнерусский город в кочевой степи. Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. Suppl. I. Симферополь, 2006. 248 с.
3. Науменко В.Е. // Тиритака. Раскоп XXVI. Т. I. Археологические комплексы VIII–X вв. / Под ред. Зинько В.Н., Пономарева Л.Ю. Симферополь: Керчь, 2009. С. 58.
4. Кострин К.В. // Советская археология. 1967. № 1. С. 285.
5. Ляпушкин И.И. // Этногенез восточных славян. М.; Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1941. (Материалы и исследования по археологии СССР. № 6). С. 191.
6. Пожидаев В.М., Камаев А.В., Дэвлет Е.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 11. С. 1209. <https://doi.org/10.7868/S0044450216110141>
7. Яцишина Е.Б., Пожидаев В.М., Васильева О.А. и др. // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 4. С. 45. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-45-58>
8. Азаров Е.С., Пожидаев В.М., Шишина Н.И. и др. // Краткие сообщения Института археологии. 2016. № 244. С. 391.
9. Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Камаев А.В. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 589. <https://doi.org/10.7868/S0044450217060135>
10. Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Ретивов В.М. и др. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 9. С. 712. <https://doi.org/10.1134/S0044450218090128>
11. Пожидаев В.М., Лобода А.Ю., Камаев А.В., Яцишина Е.Б. // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2020. № 25. С. 313.
12. Formenti F., Hensard A., Tchernia A. // *Archaeonautica* 1978. № 2. P. 95.
13. Formenti F., Duthel J.M. // *The Origins and Ancient History of Wine* / Eds. McGovern P.E. et al. Langhorne: Gordon and Breach, 1996. P. 79.
14. Pecci A., Giorgi G., Salvini L., Cau Ontiveros M.Á. // *J. Archaeological Sci.* 2013. V. 40. P. 109.
15. Геопоники. Византийская сельскохозяйственная энциклопедия X века / Введение, перевод с греческого и комментарий Е.Э. Липшица. М.; Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. 377 с.