

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ
КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 904, 903.25, 666.112, 543.51, 616-073.75

СТЕКЛЯННЫЕ БРАСЛЕТЫ ГОРОДИЩА НА ПЛАТО ЭСКИ-КЕРМЕН

© 2022 г. А. Ю. Лобода^{1,2,*}, Э. А. Хайрединова³, А. М. Исмагулов², П. В. Гурьева¹,
Е. С. Коваленко¹, Е. Ю. Терещенко^{1,2,4}, Е. Б. Яцишина^{1,2}

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

² Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА), Москва, Россия

³ Институт археологии Крыма РАН, Симферополь, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: lobodaau@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 15.05.2022 г.

Принята к публикации 17.05.2022 г.

Представлены результаты исследования состава и внутренней структуры фрагментов стеклянных синих браслетов, найденных при раскопках средневекового городища на плато Эски-Кермен (Республика Крым). Состав стекла исследованных изделий аналогичен типичным византийским браслетам X–XII вв. и относится, вероятно, к смешанному типу содово-зольных составов, предположительно, вторичной переработки. Один браслет, вероятно, отличается от двух других происхождением основного стеклообразующего сырья – песка. Рентгеновская томография выявила специфические особенности изготовления браслетов методом “вытягивания”.

DOI: 10.56304/S1992722322050119

ВВЕДЕНИЕ

Стеклянные изделия являются одним из важнейших источников для изучения древних технологий и ремесла. Стекло, в том числе фаянс и разнообразные стеклянные массы, достаточно широко использовались в древнем ремесле как самостоятельно, так и в качестве дополнений и инкрустаций. Предположительно, стекло появилось не позднее III тыс. до н.э. в Месопотамии [1, 2], со значительными вариациями в составе оно используется и в настоящее время.

Важнейший стеклообразующий материал в составе стекла – песок. Его температура плавления крайне высока (1700°C), и для ее снижения в переплавляемую массу вводили флюсы растительного или минерального происхождения [3]. В качестве растительных флюсов использовалась зола. Стекло, произведенное по такой технологии, называют зольным [1, 3, 4]. В качестве минеральных флюсов в расплавляемую массу добавляли смесь карбонатов, сульфатов и хлоридов натрия [3]. Такое стекло называют содовым [1]. Тип использованного в каждом конкретном случае флюса определяют по содержанию и соотношению оксидов натрия, калия, кальция и магния [1, 3, 4]. Соединения на основе щелочноземельных элементов, в первую очередь CaO, использовались в качестве стабилизатора стекломассы

[1, с. 29]. Считается, что они могли добавляться в состав в виде извести или присутствовать в основном сырье (раковины моллюсков, известковые пески или растительная зола) [3]. Кроме перечисленных выше материалов в стекломассу добавляли другие технологические компоненты – осветлители, обесцвечиватели, красители и глушители (вещества, способствующие помутнению стекла) [1, с. 24].

Принято считать, что в процессе стекловарения соотношение основных стеклообразующих компонентов остается более или менее постоянным, что позволяет с большой долей уверенности сравнивать и интерпретировать составы стеклянных изделий [1, с. 68].

В ходе раскопок последних лет в Юго-Западном Крыму на территории византийского города на плато Эски-Кермен выявлены обломки оконного стекла, стеклянных сосудов и украшений. Большинство этих изделий поступало в город из Херсона (современный Музей-заповедник Херсонес Таврический), куда они привозились из Малой Азии, Сирии и Египта. Среди стеклянных изделий, найденных на плато Эски-Кермен, выделяются браслеты из темно-синего стекла. Судя по количеству находок, в X–XII вв. это был самый популярный вид украшения у горожанок. В данной работе представлены результаты исследова-

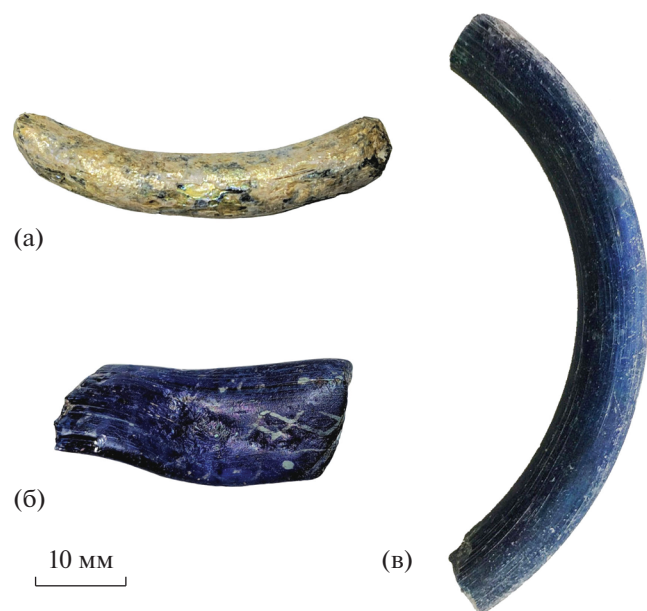


Рис. 1. Стекланные браслеты Эски-Кермена, образцы 24 (а), 34 (б), 35 (в).

ния состава и внутренней структуры фрагментов стекланных синих браслетов. До настоящего времени подобного рода исследования стекланных находок средневекового времени из Эски-Кермена не проводились.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения отобрали три образца.

Образец 24 (рис. 1а). Фрагмент браслета из темно-синего полупрозрачного стекла, выполненного из круглого в поперечном сечении дрота (стержня). Покрит плотной бело-серебристой пленкой продуктов иризации. Длина — 4.4 см. Диаметр сечения — 0.7 см. Найден в квартале 2 на главной улице перед однефным храмом.

Образец 34 (рис. 1б). Фрагмент ленточного браслета, овального в сечении, из темно-синего полупрозрачного стекла. На лицевой стороне белой глухой краской нанесен геометрический декор в виде ромбов и точек. Длина — 3.2 см. Размер сечения — 0.4 × 1.4 см. Найден в центральной части города, в грунте над плитовой могилой 7/2020.

Образец 35 (рис. 1в). Фрагмент браслета из темно-синего полупрозрачного стекла, выполненного из круглого в поперечном сечении дрота. Длина — 6.1 см. Диаметр сечения — 0.8 см. Найден в однефном храме в квартале 2, в слое 2 гробницы 19/2020, которая использовалась на протяжении X–XII вв.

Браслеты из темно-синего стекла относятся к типу украшений, имевшему широкое распро-

странение в Северном Причерноморье в X–XII вв. В Крыму такие браслеты помимо плато Эски-Кермен найдены в Херсоне, на Мангупе, Бакле, в Горзувитах, Лучистом, Судаке и Керчи [5, с. 245, 249–254]. Их носили женщины и дети, часто по несколько штук на каждой руке.

Браслеты изготовлены в простейшей технике, которая заключалась в вытягивании из расплавленной готовой стекломассы дрота, затем разрезаемого на куски. Считается, что длина стержня, необходимая для формирования браслета, отлаивалась при помощи капель холодной воды, наносившихся на раскаленную заготовку [6, р. 182]. Обычно стекланные заготовки имели круглое сечение. Чтобы получить ленту, стекланный стержень еще горячим помещался на плоскую поверхность [6, р. 182]. Заготовки для изготовления браслетов и сами браслеты могли производить в разных мастерских [7, р. 120, fig. 13N].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования элементного состава изделий проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором (МС-ИСП-ЛА) с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e производства Perkin Elmer. Мощность высокочастотного генератора составляла 1250 Вт, время измерения на массе — 25 мс. Измерения проводили с применением приставки лазерного пробоотбора NWR 213 производства New Wave Research. Диаметр пятна лазерного луча составлял 80 мкм, мощность лазерного луча — 40%, частота импульсов лазерного луча — 5 Гц.

Рентгеновскую томографию фрагментов браслетов 24 и 34 проводили на промышленном рентгеновском томографе NSI X5000 на трубке открытого типа при напряжениях 150 кВ, токе 160 мкА. При этом размер фокального пятна составил 24 мкм. Время экспозиции одного кадра составило 0.17 с, усиление — 0.5 пФ, угловой шаг — 0.18°, размер пикселя изображения 12 × 12 мкм. Для реконструкции томографических срезов применяли программный пакет efX-CT. Визуализацию данных и расчет пористости осуществляли с помощью Volume Graphics studio 3.5.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы 34 и 35 оказались достаточно близки по элементному составу. Содержание в их составах натрия — 13.3 (±1)% и 14.8 (±0.3)%, кальция — 6.9 (±1.8)% и 7.8 (±0.2)%, кремния — 69.8 (±2.7)% и 68.7 (±0.4)%, алюминия — 3.2 (±0.6)% и 2.30 (±0.05)% соответственно. Магний содержится в образцах в количестве 1.6 (±0.2)% и 1.70 (±0.02)%, калий — 2.8 (±0.3)% и 1.40 (±0.01)% соответствен-

Таблица 1. Элементный состав фрагментов стеклянных браслетов Эски-Кермена по данным МС-ИСП-ЛА

%	24/1	24/2	24/3	24/4	24/5	34/1	34/2	34/3	34/4	34/5	35/1	35/2	35/3	35/4	35/5
Na ₂ O	25.71	27.11	25.05	26.49	27.13	13.52	10.94	13.74	13.98	14.36	14.76	14.77	15.15	14.92	14.52
K ₂ O	1.66	1.74	1.75	1.68	1.73	2.45	3.25	2.66	3.01	2.77	1.37	1.39	1.39	1.36	1.33
MgO	1.98	2.01	1.90	1.99	2.08	1.633	1.294	1.78	1.666	1.849	1.761	1.75	1.754	1.73	1.731
SiO ₂	61.53	60.34	62.65	61.17	59.88	71.07	72.83	69.07	68.52	67.28	68.85	68.85	68.35	68.41	69.13
Al ₂ O ₃	4.75	4.65	4.56	4.66	4.50	2.74	3.95	2.69	3.44	3.17	2.28	2.24	2.25	2.23	2.29
CaO	2.54	2.34	2.33	2.19	2.82	6.34	5.66	7.42	7.14	8.08	7.72	7.69	7.87	8.07	7.76
B ₂ O ₃	0.727	0.759	0.709	0.754	0.765	0.12	0.102	0.16	0.166	0.171	0.126	0.121	0.114	0.112	0.114
CoO	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.053	0.051	0.073	0.055	0.064	0.088	0.093	0.091	0.089	0.085
PbO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.116	0.154	0.148	0.161	0.038	0.038	0.039	0.038	0.038
MnO	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011	0.626	0.544	0.724	0.618	0.667	0.526	0.517	0.509	0.512	0.52
FeO	0.762	0.707	0.712	0.741	0.728	0.898	0.899	1.08	0.87	0.988	1.93	1.99	1.96	1.98	1.96
CuO	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.085	0.079	0.091	0.078	0.092	0.209	0.204	0.205	0.209	0.199
TiO ₂	0.222	0.226	0.224	0.222	0.250	0.091	0.087	0.099	0.097	0.104	0.084	0.088	0.085	0.087	0.089
V ₂ O ₅	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003
ZnO	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.085	0.071	0.104	0.082	0.091	0.148	0.145	0.14	0.15	0.142
SrO	0.015	0.014	0.015	0.014	0.016	0.061	0.049	0.074	0.06	0.074	0.045	0.045	0.043	0.044	0.044
ZrO ₂	0.020	0.018	0.019	0.017	0.018	0.005	0.006	0.007	0.005	0.007	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
BaO	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.026	0.019	0.027	0.025	0.027	0.026	0.026	0.025	0.026	0.025
CeO	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Li ₂ O	0.025	0.024	0.023	0.029	0.026	0.012	0.006	0.011	0.008	0.009	0.003	0.004	0.004	0.002	0.004

но. Кроме того, в образцах 34 и 35 зарегистрировано достаточно высокое содержание кобальта ~0.059 и 0.089% и микропримеси железа ~0.947 и 1.964%, меди ~0.085 и 0.205%, цинка ~0.087 и 0.145%, стронция ~0.064 и 0.044%, свинца ~0.146 и 0.038% и бария ~0.144 и 0.117% соответственно (табл. 1).

Состав образца 24 по содержанию магния, калия и кремния близок двум описанным выше стеклам: магний – 2.0 (±0.1)%, калий – 1.7 (±0.05)%, кремний – 61.1 (±1.5)%. Однако его состав имеет и значительные отличия: повышено содержание натрия и алюминия – 26.3 (±0.8) и 4.6 (±1.0)% соответственно. Количество кальция значительно ниже, чем в образцах 34 и 35 – 2.4 (±0.2)%. Содержание железа ~0.7, кобальта ~0.010%. Присутствуют бор ~ 0.743, марганец ~ 0.011, титан ~ 0.229, медь ~ 0.001, цинк ~ 0.001, стронций ~ 0.015 и барий ~ 0.007% (табл. 1).

С помощью рентгеновской томографии обнаружено, что образец 24 содержит два типа материалов. Преобладает вещество, сильнее поглощающее рентгеновское излучение, из которого состоит сердцевина образца диаметром ~6.8 мм. Внешний слой образца толщиной ~250 мкм в среднем более прозрачен для рентгеновского излучения, он содержит большое количество мелких пор и трещин. Во внутренней части объекта

наблюдаются вытянутые поры и сильно поглощающие включения малого объема (рис. 2).

В центральной части образца средний объем пор составляет ~0.002 мм³, поры имеют вытянутую форму. Более крупные поры расположены во внешней части образца и распределены вдоль поверхности, их объем варьирует от 0.01 до 0.05 мм³. Суммарный объем пор составляет ~0.6% от общего объема объекта. Помимо пор обнаружены сильно поглощающие включения (рис. 3б), распределенные по всему объему образца. Объем включений не превышал 0.0005 мм³. Также в образце обнаружено несколько крупных включений, не превышающих 0.005 мм³. Суммарный объем включений составил ~0.01% от общего объема объекта.

В образце 34 с помощью рентгеновской томографии обнаружены большое количество вытянутых пор и небольшое количество сильно поглощающих рентгеновское излучение включений. Преобладают поры объемом ~0.2 мм³, они равномерно распределены по объему образца. Также обнаружена сквозная пора диаметром 0.37 мм, идущая вдоль оси образца. Суммарный объем пор составил ~1% от общего объема фрагмента.

Помимо пор обнаружены сильно поглощающие рентгеновское излучение включения, равно-

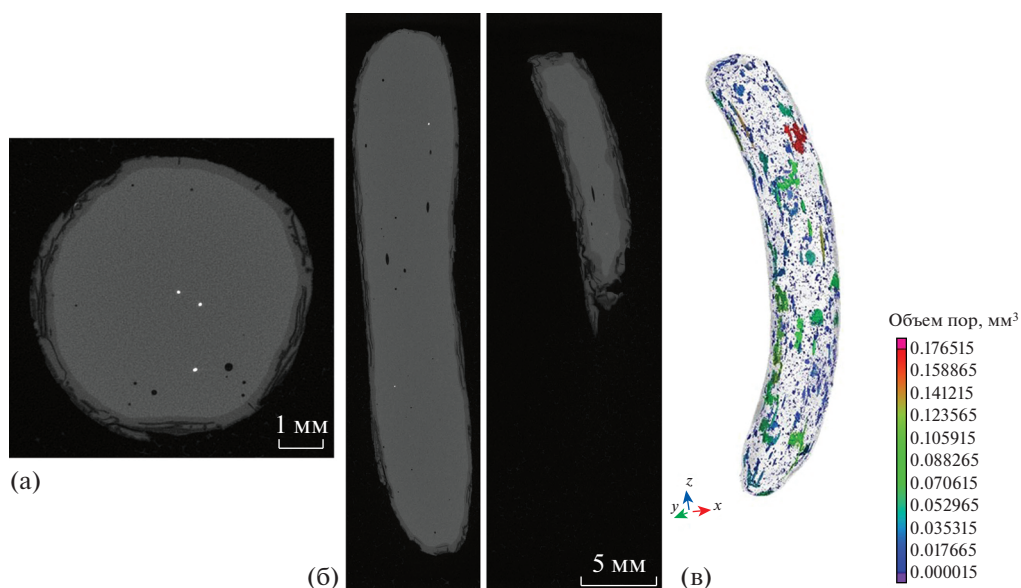


Рис. 2. Томографические сечения центральной части пробы стекла 24 в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (а, б). Распределение пор по объему фрагмента 24 (в).

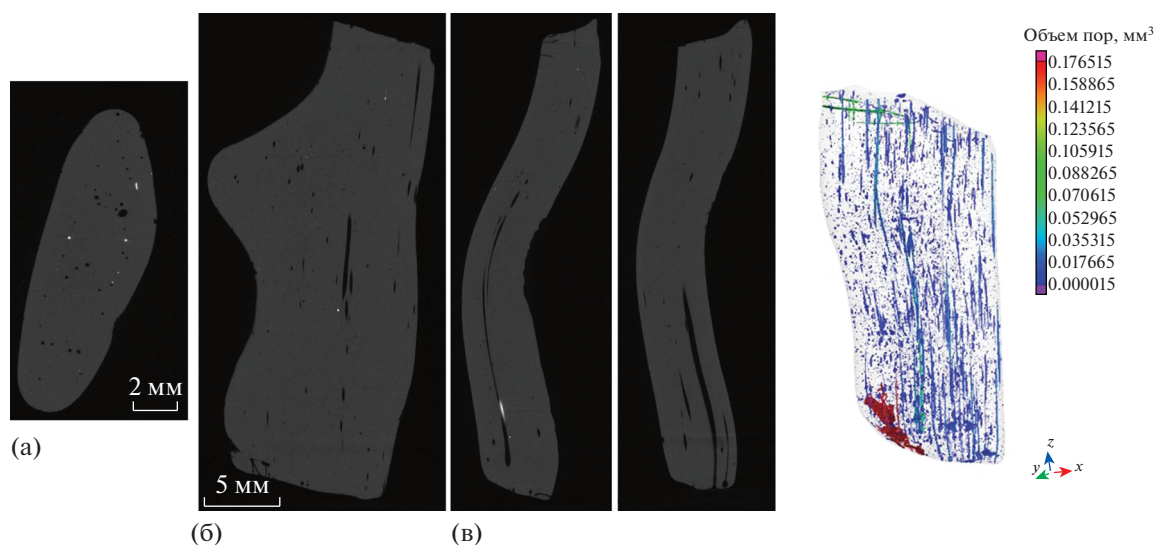


Рис. 3. Томографические сечения центральной части образца 34 в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (а, б). Распределения пор по объему фрагмента 34, представленное в виде трехмерной модели (в).

мерно распределенные по всему объему образца. В среднем объем включений составил 0.06 мм^3 . Также в образце наблюдаются несколько крупных включений, не превышающих 0.3 мм^3 . Суммарный объем включений составил $\sim 0.05\%$ от общего объема объекта.

С помощью рентгеновской томографии светлый орнамент на поверхности пробы стекла 34 не выявляется.

В образце 35 с помощью рентгеновской томографии обнаружено большое количество вытянутых пор, распределенных вдоль всего образца и большого количества сильно поглощающих рент-

геновское излучение включений. Преобладают поры объемом $\sim 0.04 \text{ мм}^3$, они равномерно распределены по объему образца. Большое количество пор пронизывает весь фрагмент стекла. Суммарный объем пор составил $\sim 2.6\%$ от общего объема образца.

Помимо пор обнаружены сильно поглощающие рентгеновское излучение включения, равномерно распределенные по всему объему образца, часть которых расположена вблизи пор. В среднем объем включений составил 0.004 мм^3 . Также в образце наблюдаются несколько крупных включений, не превышающих 0.1 мм^3 . Суммар-

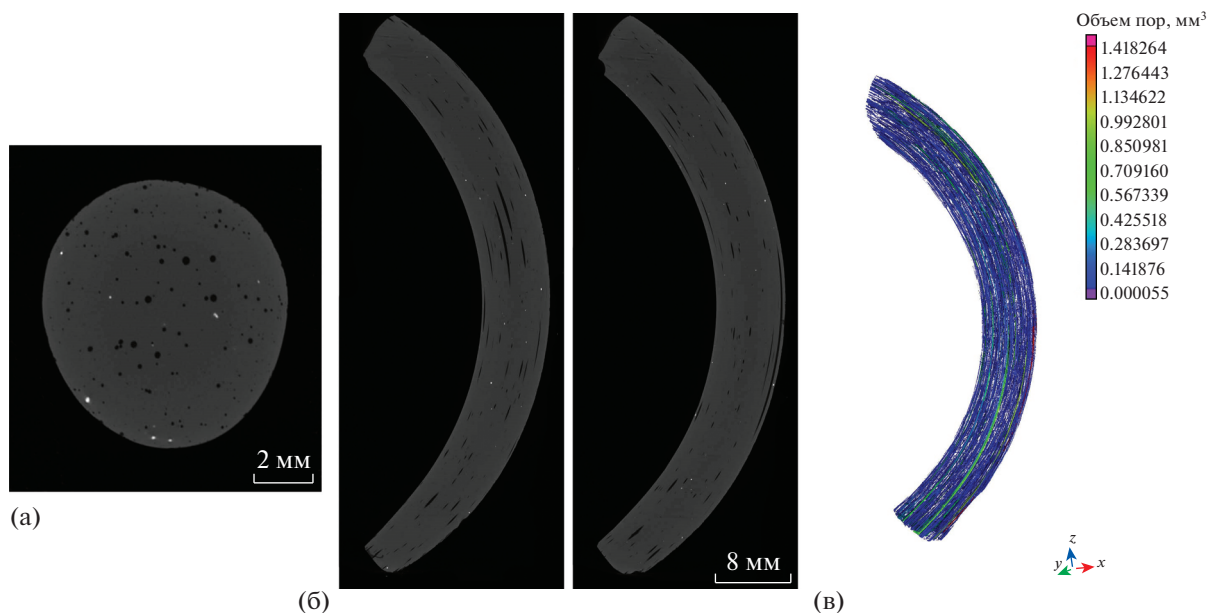


Рис. 4. Томографические сечения центральной части образца 35 в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (а, б). Распределения пор по объему фрагмента 35, представленное в виде трехмерной модели (в).

ный объем включений составил $\sim 0.12\%$ от общего объема объекта.

По результатам рентгеновской визуализации можно сделать заключение о присутствии в образцах 24, 34 и 35 некоторого количества мелких включений, а также значительного количества пор, часть которых имеет вытянутую форму. В образце 24 зафиксировано наименьшее количество пор, в образцах 34 и 35 количество пор выше, а их форма более вытянутая. Исследованный фрагмент браслета 35 имеет наибольшее количество вытянутых пор, они наблюдаются во всей массе изделия и составляют $\sim 2.6\%$ от общего объема образца.

ОБСУЖДЕНИЕ

Опираясь на классификацию В.А. Галибина [1, с. 69], наиболее широко используемую в русскоязычной литературе, все образцы можно отнести к зольным стеклам (концентрация оксидов калия и магния более 1.5%). В то время как по классификации К. Лиликвист и Р. Брилл [8] к зольным стеклам относятся изделия, в составе которых концентрация оксидов калия и магния превышает 2.5% . Согласно этому методу разделения, по сей день часто используемому зарубежными исследователями [3, 9–11], образцы 34 и 35 попадают в область между границами зольных и содовых стекол (рис. 6). Ряд исследователей характеризуют подобные составы как смешанные содово-зольные стекла и предполагают, что подобные составы могут являться результатом вторичной переработки и перемешивания содовых и зольных стекол [3, 9, 11].

Сопоставление полученных данных с исследованиями аналогичных стеклянных браслетов показывает, что почти все изделия подобного типа имеют схожий состав, близкий составам образцов 34 и 35 (рис. 5, 6). Однако образец 24 выделяется на общем фоне высоким содержанием алюминия и натрия, а также малым количеством кальция (рис. 6). Считается, что алюминий попадает в состав стекломассы с песком в составе полевых шпатов и с растительной золой, а его количество может выражать гео- и биохимическую особенность сырья [1, с. 48]. Можно предположить, что, несмотря на схожий тип стекла – зольный (по В.А. Галибину) или содово-зольный (по К. Ли-

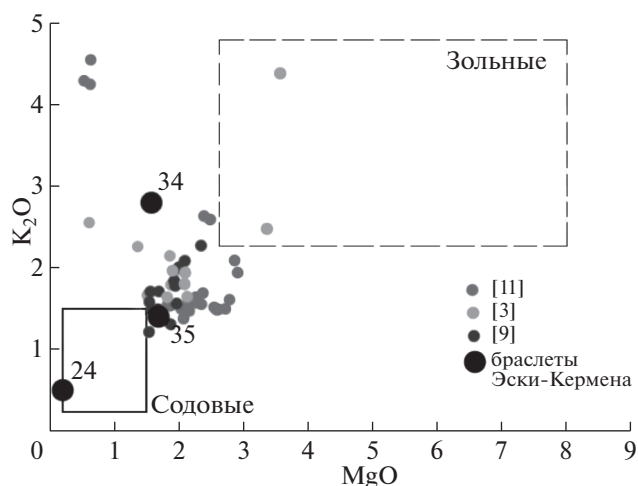


Рис. 5. Содержание K_2O и MgO в составах стеклянных браслетов.

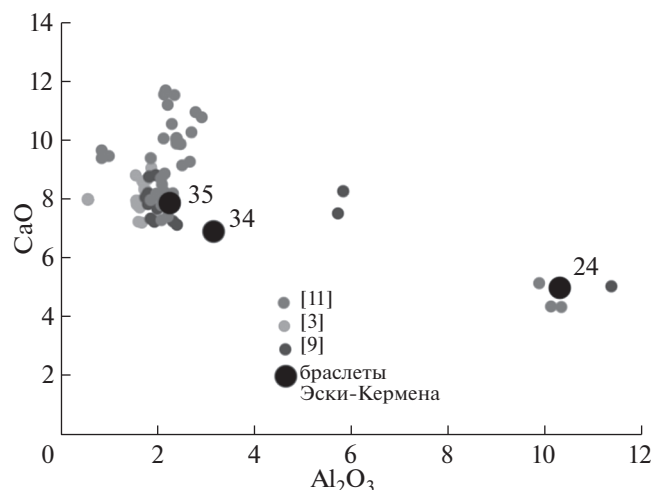


Рис. 6. Содержание Al_2O_3 и CaO в составах стеклянных браслетов.

ликвист и Р. Брилл), образец 24 отличается от образцов 34 и 35 именно происхождением основного стеклообразующего сырья – песка.

Было установлено, что синий цвет стеклянных браслетов обусловлен содержанием кобальта, количество которого выше в составах образцов 34 и 35 (0.059 и 0.089% соответственно) и ниже в 24 (0.01%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклянные изделия в Средиземноморской зоне и Европе до конца I тыс. н.э., как правило, представляют собой содовые составы с низким содержанием K_2O и MgO [10, 12]. В конце I тыс. н.э. в стекольном производстве начинают активно использоваться растительные зольные флюсы [3, 9].

Составы стекла фрагментов браслетов 34 и 35 хорошо совпадают с данными исследований о составах типичных византийских браслетов X–XII веков [3, 9, 11]. Согласно классификации Галибина они относятся к зольным стеклам, в то время как Буга и Лоуэрс относят их к смешанному типу содово-зольных составов и считают результатом вторичной переработки [3, 9, 11].

Фрагмент браслета 24, также отнесенный к зольным (по В.А. Галибину) или содово-зольным (по К. Лиликвист и Р. Брилл) стеклам, близок по содержанию магния и калия составам типичных византийских браслетов X–XII веков [3, 9, 11]. Однако он выделяется на общем фоне высоким содержанием алюминия и натрия, а также малым количеством кальция. Это позволяет предположить, что данный фрагмент браслета отличается

как от образцов 34 и 35, так и от основной массы опубликованных составов типичных византийских браслетов X–XII веков происхождением песка – основного стеклообразующего сырья.

Зафиксированные в ходе томографического исследования особенности формы и количество пор во фрагментах стеклянных браслетов могут указывать на различия как в режиме нагрева стеклянной массы, так и в интенсивности растягивания стекло-массы в ходе формирования тела браслета.

Авторы выражают благодарность О.С. Румянцевой за консультацию.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-11-2021-087 от 22 декабря 2021 года (проект 15.СИН.21.0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галибин В.А. Состав стекла как археологический источник. СПб.: Петербургское востоковедение, 2001. 216 с.
2. Henderson J. Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration. Cambridge University Press, 2013. 436 p.
3. Bugoi R., Poll I., Mănușcu-Adameșteanu Gh. et al. // J. Archaeol. Sci. 2013. № 40. P. 2881.
4. Щанова Ю.Л. Византийское стекло. Очерки истории. М.: Эдиториал УРСС, 1998. 288 с.
5. Голофаст Л.А., Мастыкова А.В. // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2020. Вып. XXV. С. 244.
6. Zanon M. // Anatolia Antiqua. 2013. V. 21. P. 181.
7. Redford S. // Anatolian Studies. 1986. V. XXXVI. P. 107.
8. Lilyquist C., Brill R.H. Studies in early Egyptian glass. Metropolitan Museum of Art. New York. 1993.
9. Bugoi R., Poll I., Mănușcu-Adameșteanu Gh. et al. // Microchem. J. 2018. № 137. P. 223.
10. Henderson J., Evans J.A., Sloane H.J. et al. // J. Archaeol. Sci. 2005. № 32. P. 665.
11. Lauwers V., Degryse P., Waelkens M. // Glas in Byzanz: Produktion, Verwendung, Analysen: internationaler Workshop der Byzantinischen Archäologie Mainz, 17–18 Januar 2008. Glass in Byzantium: Production, Usage, Analyses RGZM – Tagungen / Eds. Draushke J., Keller D. Mainz: Römisch-Germanischen Zentralmuseums, 2010. P. 145.
12. Freestone I.C., Gorin-Rosen Y., Hughes M.J. // Primary glass from Israel and the production of glass in late antiquity and the early Islamic period / Eds. Nenna M.-D. La Route Du Verre, Maison de l'Orient Me' diterranee' an-Jean Pouilloux, Lyon, 2000. P. 65.
13. Голофаст Л.А. // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2001. Вып. VIII. С. 97.