

## ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

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

### ЗАГАДКА ОДНОЙ БУСИНЫ

© 2022 г. Е. Ю. Терещенко<sup>1,2,3,\*</sup>, И. Н. Кузина<sup>4,\*\*</sup>, А. В. Мандрыкина<sup>1,2</sup>, О. А. Кондратьев<sup>1</sup>,  
Е. С. Куликова<sup>1</sup>, Р. Д. Светогоров<sup>1</sup>, П. В. Гурьева<sup>1</sup>, Е. С. Коваленко<sup>1</sup>, М. М. Мурашев<sup>1</sup>,  
Е. С. Ващенко<sup>1,2</sup>, А. М. Исмагулов<sup>1,2</sup>, В. М. Ретивов<sup>1,2</sup>, Е. Б. Яцишина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup> НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт археологии РАН, Москва, Россия

\*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

\*\*E-mail: kuzina.i65@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

Представлены результаты исследования биконической стеклянной бусины (XIV в.), найденной при раскопках ИА РАН на городище Ростиславль (городской округ Коломна Московской области) в 2018 г. Исследуемый экземпляр бусины существенно отличается от всех бус, традиционно обнаруживаемых при раскопках в данном регионе. Сочетание комплекса визуализационных методов (рентгеновская и нейтронная томография), крупномасштабного рентгенофлуоресцентного картирования распределения элементов, растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, а также фазового анализа позволило определить, что орнамент бусины сформирован из нескольких слоев материалов различного состава. Количественная информация об основном и микропримесном составе получена методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с пробоотбором лазерной абляцией. Выявлено, что бусина была изготовлена соединением отдельных слоев основного и декорирующего материала из стекла двух классов – свинцово-кремнеземного и калий-свинцового. Оба установленных класса стекла сближают ее со средневековыми аналогами из Центральной Европы. В данном случае впервые на территории Руси обнаружено такое сочетание состава и техники изготовления подобных объектов.

DOI: 10.56304/S199272232205017X

### ВВЕДЕНИЕ

Применение естественно-научных методов в изучении объектов культурного наследия получает все более широкое распространение. Сочетание в этом междисциплинарном направлении большого спектра методов современного материаловедения и гуманитарных исследований материальных следов деятельности человека создает возможность для существенного расширения информационного потенциала исторических материалов. Одним из ярких примеров успешного сотрудничества в области исторического материаловедения стала серия совместных исследований различных археологических находок из экспедиций ИА РАН, проведенная специалистами НИЦ “Курчатовский институт” и Института археологии РАН. Цикл работ по изучению средневековых черненых крестов-энколпионов [1–9] и других предметов личного благочестия, в частности эмалевой иконки [10] и золотого квадрифолия с эма-

левой вставкой [11], античной керамической головы [12–14], найденной в Керчи при строительстве крымского моста, а также других объектов [15] позволил получить более обширную информацию о развитии технологий, культурных и торговых связях регионов и сообществ в различные исторические периоды.

В данной работе представлено исследование стеклянной бусины – уникальной находки раскопок Ростиславльской археологической экспедиции ИА РАН в 2018 г. на городище Ростиславль в городском округе Коломна Московской области, предварительно датируемой первой половиной XIV в.

Целью исследования было изучение состава, структуры и особенностей строения бусины для уточнения ее происхождения, что и определило комплексный характер выполненных исследований.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСТОРИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ НАХОДКИ

Археологический памятник “Городище Ростиславль” расположен на средней Оке, неподалеку от места впадения в нее р. Осетр [16]. Этот археологический памятник соотносится с древнерусским городом Ростиславлем, основанным, согласно летописям, в 1153 г. противником Юрия Долгорукого князем Ростиславом Ярославичем из черниговской ветви Рюриковичей. Для отличия от других городов с таким же названием в литературе город называют Ростиславлем Рязанским. Он относится к так называемым малым городам Древней Руси [17: С. 100].

История города малоизвестна, хотя время от времени он появлялся на страницах письменных источников. Город восстановился после Батыева нашествия и даже стал на какой-то период княжеской резиденцией, но после расцвета в первой половине XIV в. очень скоро в силу разных причин жизнь в нем становилась все менее интенсивной, и к XVII в. Ростиславль утратил статус города.

Ростиславль Рязанский имел оборонительные укрепления, фиксируемые сегодня по валу со рвом. Укрепленный центр города находился на высоком мысу, образованном глубоким оврагом. Вокруг располагались городская посад и неукрепленные сельские поселения. Площадь укрепленной части города составляла 2,5 га.

Как показали археологические исследования, поселения на месте будущего города существовали задолго до его появления. Памятник содержит культурные напластования раннего железного века, эпохи бронзы и каменного века. В XX в. территория археологического памятника активно распахивалась, использовалась в различных хозяйственных целях. В 1995 г. городище Ростиславль Рязанский признано памятником федерального значения. Раскопки здесь ведутся непрерывно с 1994 г. под руководством В.Ю. Коваля.

Объект исследования относится к материальной культуре населения XIV в. Несмотря на успехи интенсивных археологических исследований в последние десятилетия, многие черты материальной культуры того времени все еще остаются неясными. Так, из обихода населения Руси с исчезновением собственного стеклоделательного ремесла и изменением торговых связей практически исчезают стеклянные украшения — браслеты и бусы. Известные археологам находки относятся преимущественно к золотоордынскому производству. На самом Ростиславле в комплексах XIV в. стеклянные бусы единичны.

Исследуемая бусина (паспорт находки: раскоп II, участок Б, яма 797, квадрат 276, глубина — 241, № 62 по полевой описи) датируется автором раскопок по стратиграфическим материалам. Она найдена (рис. 1а) на дне ямы 797, на раскопе, за-

ложенном в границах укрепленной части средневекового города [18: С. 34–38]. Яма глубиной 65 см имела подпрямоугольную форму, вытянутую по линии север–северо-запад–юг–юго-восток (размеры 280 × 200 см), почти отвесные стенки, довольно резко переходившие в уплотненное дно, слегка прогибавшееся к центру. В восточной части дна имелись четыре неодинаковых углубления (глубина от 4 до 55 см). Заполнение ямы было однородным и состояло из желтого суглинка с включениями темно-серого суглинка, углей и кусочков печины, четыре округлых углубления на дне ямы заполняла смесь желтого и серого суглинков.

Вместе с бусиной в яме 797 обнаружены еще девять индивидуальных находок: два целых железных ножа и обломок, крест-тельник из цветного металла, четыре развала керамических горшков. К ним следует добавить вещи из верхней части восточной половины ямы: железный нож, перстень-печатка из свинцово-оловянистого сплава с изображением кисти руки человека на щитке и роговое пряслице [18: Илл. 210–214, Табл. 5–9].

Среди перечисленных находок присутствуют явные домонгольские предметы, например крест-тельник из медного сплава с эмалевым декором, на одной стороне желтым, на другой зеленым. Все эти объекты являются перемещенными в яму со слоем засыпки. Для датирования ямы наибольшую важность представляет керамический материал — развалы горшков, собранные в разных частях ямы, преимущественно в верхней части ее заполнения. По восстанавливаемой форме и волнистому декору они относятся к золотоордынской эпохе и по отдельности могут датироваться достаточно широко. Однако среди них нет сосудов, обладающих переходными признаками от домонгольской керамики к более поздней, поэтому в едином комплексе, сформировавшемся за непродолжительный отрезок времени, их нужно относить ко второй половине XIV в.

Золотоордынским временем датируется и массовый материал из описываемых объектов — около 400 обломков керамики, причем относительно раннего этапа: первой половины–середины XIV в.

Керамический комплекс другой ямы — 795, прорезавшей яму 797, относится ко второй половине XIV в. Так как развалы горшков из ямы 797 датируются этим же временем, несмотря на более ранний массовый материал, по мнению В.Ю. Коваля, ее выкопали около середины XIV в., а засыпали на протяжении середины–второй половины XIV в. материковым грунтом с включениями окружавшего ее культурного слоя.

Тулово бусины имеет округлую форму в виде двух совмещенных основаниями конусов с незначительно усеченными вершинами. Для таких бус





**Рис. 1.** Топоплан городища Ростиславль, район обнаружения бусины отмечен кружком (а). Рисунок В.Ю. Коваля. Внешний вид бусины (№ 62, 2018 г.) (б).

А.В. Арциховский предложил название “биконические” [19: С. 34]. Диаметр бусины — 19.8 мм, высота — 18.8 мм. Канал цилиндрический с диаметром отверстия 4.2 мм. Край одного отверстия выпуклый, неровный, другой скрыт наложенным сверху одиночным декоративным валиком (рис. 1б). Цвет тулова темный, возможно, коричневый — точнее не определяется из-за коррозии материала. Предмет непрозрачный.

Декор составляют валик вокруг одного отверстия (желтоватый, почти белый, со следами разрушения) и волнистые линии (многократные скобки желтого и белого цвета). Подобные скобки создаются разными техническими приемами, например путем продергивания острием наложенных на основу нитей. Схожий эффект достигается соединением отдельных прослоенных отрезков основного материала (например, [20]). И в том и другом случае на предмете остаются углубленные полосы — от инструмента или в местах соединения отрезков основы. Эти следы редко со-

храняются после дополнительной обработки поверхности изделия: обкатывания и огневой полировки. Именно поэтому достаточно часто исследователи на целом предмете не имеют возможности определить технику изготовления декора: из слоеного стекла или накладные нити.

Исследуемый экземпляр существенно отличается от всех древнерусских бус, известных в настоящее время авторам этой работы: он необычайно тяжелый по весу в сравнении с размером. Эта особенность предполагает отличный от других состав материала основы, а может быть, и декора, поэтому для обсуждения его полных аналогов необходимо проведение комплексного анализа предмета.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходя из описанных выше возможных технологических особенностей изготовления бусины и идентификации ее материала, исследование

должно было сочетать в себе анализ морфологии, визуализацию внутреннего строения, определение элементного и фазового состава. Поэтому комплекс исследований бусины включал оптическую микроскопию, рентгеновскую и нейтронную томографию, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с пробоотбором лазерной абляцией (МС-ИСП-ЛА), а также синхротронный рентгенофазовый анализ (РФА) состава. Для сопоставления с опубликованными данными по археологическим стеклам результаты анализа состава РЭМ/ЭРМ и МС-ИСП-ЛА были пересчитаны в оксиды [21: С. 14, 15, 44].

Для исследования бусины методом оптической микроскопии использовался микроскоп Stemi 2000C Zeiss, увеличение  $\times 5$  и  $\times 20$ .

Исследования внутреннего строения осуществляли с помощью нейтронной и рентгеновской томографии. Нейтронную томографию биконической бусины проводили на установке с полихроматическим спектром нейтронов на горизонтальном экспериментальном канале 76 Исследовательского реактора ИР-8. Максимум спектра соответствовал длине волны  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Нейтронные проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором, состоящим из сцинтилляционного экрана на основе смеси  $\text{ZnS(Ag)}$  и  ${}^6\text{LiF}$  толщиной 100 мкм, зеркала, объектива и ПЗС-матрицы размерностью  $2048 \times 2048$  пикселей, динамический диапазон — 16 бит. Время экспозиции одного кадра — 350 с. Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом  $0.5^\circ$ . Размер пикселя полученных изображений —  $65 \times 65$  мкм.

Рентгеновскую томографию проводили на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI) при двух режимах работы. Теневые проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы  $2048 \times 2048$  пикселей, размером пикселя  $200 \times 200$  мкм и динамическим диапазоном 16 бит. Применяли сцинтиллятор прямого осаждения на основе  $\text{CsI:Tl}$ . Полная томография бусины выполнена с применением трубки закрытого типа при напряжении 450 кВ, токе 1450 мкА. При этом размер фокального пятна составил 400 мкм. Для формирования спектра трубки применяли медный фильтр толщиной 15.7 мм. Время экспозиции одного кадра составило 1 с. Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом  $0.1^\circ$ . Размер пикселя изображений  $135 \times 135$  мкм. Также дополнительно провели томографию приповерхностных слоев с высоким пространственным разрешением с помощью

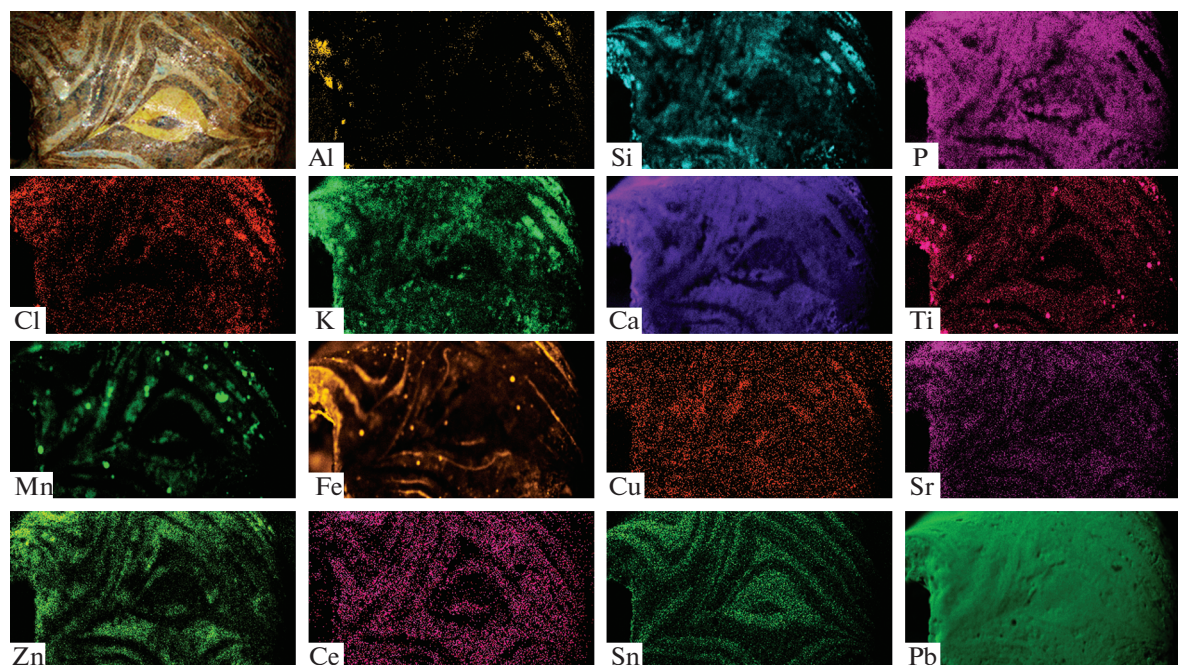
микрофокусной рентгеновской трубки открытого типа при напряжении 100 кВ, токе 330 мкА. При этом размер фокального пятна составил 33 мкм. Фильтры не применяли. Время экспозиции одного кадра составило 1 с. Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом  $0.2^\circ$ . Размер пикселя —  $16 \times 16$  мкм. Таким образом было исследовано строение приповерхностных слоев до глубины  $\sim 0.5$  мм.

При обработке данных нейтронной визуализации для корректировки изображений на фоновые шумы и нормализации на падающий пучок использовали программный пакет ImageJ [22]. Томографическую реконструкцию трехмерных изображений из набора угловых проекций выполняли методом свертки и обратного проецирования [23] с помощью программного пакета Octopus Reconstruction 8.6 [24]. Реконструкцию томографических срезов и визуализацию данных рентгеновской томографии осуществляли с помощью программных пакетов efX-CT и Volume Graphics studio 3.5.1 [25].

Крупномасштабное рентгенофлуоресцентное картирование распределения элементов по поверхности бусины (рис. 2) выполнено на микрофлуоресцентном спектрометре M4 Tornado (Bruker) — Rh-анод, ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 300 мкА, фокусировка поликапиллярной линзой — диаметр пятна 25 мкм. Шаг сканирования — 50 мкм. Камеру образца вакуумировали (20 мбар) для регистрации выхода флуоресценции от легких элементов, начиная с Na. Анализ полученных карт распределения элементов (без приведения содержания элементов к 100%) проводили с использованием программного обеспечения (ПО) M4 Tornado.

Анализ основного и микропримесного состава (РЭМ/ЭРМ и МС-ИСП-ЛА) проводили в области поперечного скола, поверхность которого была подготовлена с помощью механической шлифовки (рис. 3).

Исследование элементного состава областей различного цвета, а также картирование распределения элементов методом РЭМ/ЭРМ выполняли с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific), оборудованного системой ЭРМ (EDAX), при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума ( $10^{-4}$  Па). Обработку спектров ЭРМ и карт распределения элементов осуществляли с помощью ПО TEAM (EDAX). Суммарное содержание обнаруженных элементов приводили к 100%. Чувствительность метода составляет 0.1–0.5 мас. %. РЭМ-изображения были получены с использованием растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) в режиме низкого вакуума (30 Па) при ускоряющем напря-



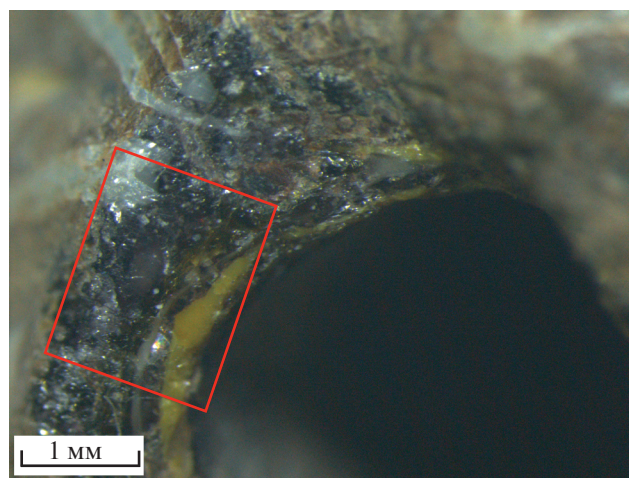
**Рис. 2.** Область крупномасштабного картирования распределения элементов методом РФЛА и результаты РФЛА-картирования распределения элементов по поверхности бусины.

жении 20 кВ. ЭРМ-измерения состава различных областей бусины выполняли в трех–пяти точках, данные которых в дальнейшем усредняли.

Для МС-ИСП-ЛА-измерений использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e (Perkin Elmer) с приставкой лазерного пробоотбора NWR 213 (ESI New Wave Research). Калибровку выполняли по стандартному образцу стекла NIST SRM 610. Диаметр пятна лазерного луча – 25 мкм, время измерения на массе – 25 мс, количество реплик – 15. В каждой области анализа выполняли по три измерения, результаты которых усредняли.

Основным преимуществом лазерного пробоотбора перед классическим растворным методом при ИСП-анализе является отсутствие стадии перевода исследуемого образца в раствор, что очень важно при анализе объектов, для которых возможно применение только методов неразрушающего контроля. Минусом данного вида пробоотбора при исследовании и описании состава макрообъектов является высокая локальность метода, в связи с чем большая неоднородность объекта может привести к существенной ошибке. Другой недостаток данного метода – проявление эффекта элементного фракционирования, вызванного различными температурами кипения стандарта и образца из-за различного состава или плотности, что приводит к большому влиянию морфологии поверхности образца на интенсивности получаемых сигналов от аналитов. В совокупности перечисленные эффекты могут вызвать

существенную ошибку анализа, ~10 отн. %, что для анализа макрокомпонентов (основного состава) недопустимо. Частично нивелировать эффекты, вызванные различным составом и состоянием поверхности образца, возможно с помощью метода калибровки в относительных концентрациях с последующей нормировкой на 100% [26]. Так как анализируемые материалы, как стандарта, так и образца, являются оксидными силикатными системами, то в данном случае будет спра-



**Рис. 3.** Область бусины без валика. Выделена область, использованная для РЭМ/ЭРМ- и МС-ИСП-ЛА-исследований.



ведливо проводить нормировку на 100% по оксидам, а в качестве внутреннего стандарта использовать кремний. Одной из причин ошибки завышения содержания компонентов в данном методе обсчета является наличие летучих и неопределяемых веществ (карбонаты, гидратная вода), а также содержание невысших оксидов. Для коррекции при анализе геологических объектов к 100% суммируют потери массы после прокаливания (п.п.п.). Исследуемый объект в данной работе имеет не природное происхождение, и содержание гидратной воды и возможных карбонатов отсутствует или не существенно в сравнении с погрешностью выполняемого анализа.

Математический аппарат расчета содержания элементов при РЭМ/ЭРМ (расчет содержания кислорода по стехиометрии и нормировка на 100%) не учитывает возможного содержания невысших оксидов [27]. В связи с чем для сравнения результатов разных работ при анализе МС-ИСП-ЛА и РЭМ/ЭРМ будет корректно пренебрегать возможным содержанием невысших оксидов. Для исследуемого объекта невозможно определить п.п.п., так как он представляет собой ценность и при анализе применимы только неинвазивные либо малоинвазивные (как в случае с ЛА) методы анализа.

Синхротронный РФА двух проб от бусины проводили на станции рентгеноструктурного анализа Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” [28]. Регистрацию двумерных дифрактограмм проводили с использованием позиционно-чувствительного детектора Rayonix SX165, располагавшегося на расстоянии 80 мм от образца перпендикулярно падающему рентгеновскому пучку, при комнатной температуре. Длина волны падающего монохроматического излучения составляла 0.74 Å, размер пучка фотонов  $400 \times 400$  мкм<sup>2</sup>, время измерения одной дифракционной картины 2 мин. Получаемые двумерные картины приводили к стандартному для порошковых дифрактограмм виду  $I(2\theta)$  за счет азимутального интегрирования в программе Dionis [29]. Фазовый состав определяли с использованием базы данных PDF-4+ с помощью метода корундовых чисел [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Оптические исследования с помощью микроскопа подтвердили непрозрачность материала. Основа бусины неопределенного темного цвета из-за коррозионной корки, покрывающей всю ее поверхность. На зачищенном от корки участке стекло отражает свет, т.е. стекло не заглуженное, а его непрозрачность должна объясняться большим количеством красителя. Цветные полосы декора немного выпуклые, возвышаются над ос-

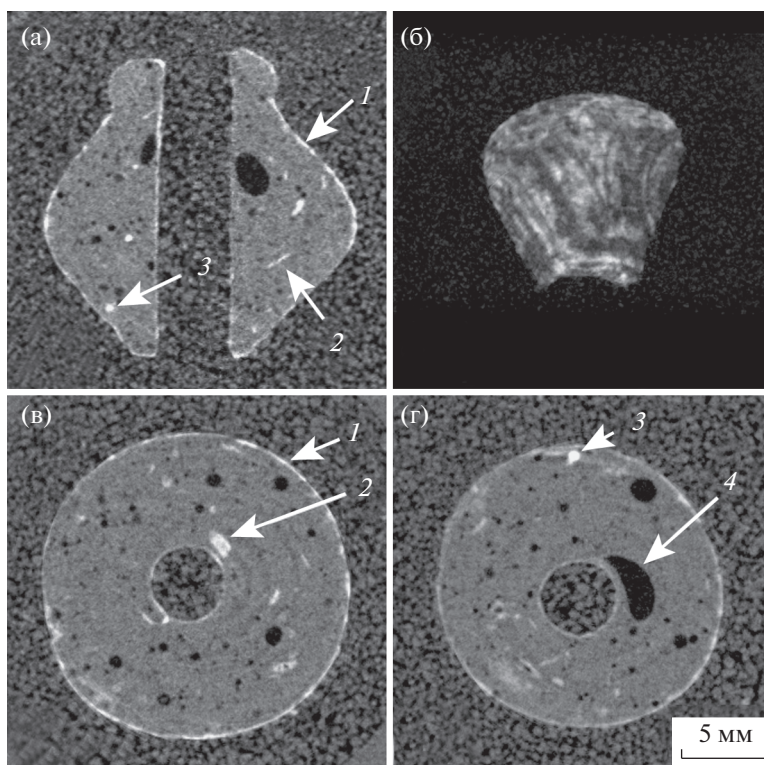
новой до 0.1 мм. Все элементы в значительной степени затронуты процессом расстекловывания: в кавернах при большем увеличении заметна частичная утрата поверхностного слоя. Декоративный валик вокруг отверстия канала разрушен сильнее прочих элементов, но сохранил форму и цвет благодаря тонкому поверхностному слою. Реставраторы относят подобные разрушения археологических находок ко 2 и 3 группам почвенной (химической) коррозии стекла [31: С. 21, 22]. Внутри канала регистрируется темный налет, не позволяющий изучить его поверхность. Темный налет частично покрывает декоративный валик и саму бусину.

Следы технологических операций почти не читаются. В нескольких случаях заметны бороздки и углубления в местах соединения элементов декора. Таким образом, анализ морфологии предмета не прояснил технологию изготовления бусины.

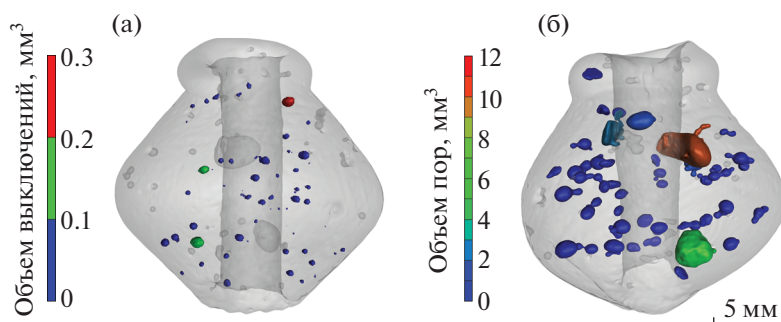
По данным нейтронной и рентгеновской томографии объект имеет хорошую сохранность, трещины не наблюдаются. Методом нейтронной томографии на поверхности бусины выявлен слой неравномерной толщины (не превышает 200 мкм), который в среднем в ~2.8 раза сильнее ослабляет нейтроны, чем материал бусины (рис. 4а, 4в, 4г, 1). Можно предположить, что это слой коррозии, причем он наблюдается преимущественно на участках поверхности коричневого цвета (рис. 4б). В объекте выявляются множественные равномерно распределенные по объему включения различной морфологии и размеров. Преобладают включения пластинчатой формы размером до  $2.6 \times 1.2 \times 0.4$  мм (рис. 4а, 4в, 2), вероятно, минерального происхождения. В рентгеновском излучении эти включения неконтрастны относительно материала бусины, что может говорить о присутствии в них водородсодержащих соединений. Кроме пластинчатых включений наблюдаются единичные округлые включения диаметром до 0.6 мм, ослабляющие нейтронный поток в ~4–6 раз сильнее вещества бусины (рис. 4а, 4г, 3), причем они контрастны и в рентгеновском излучении (рис. 5а).

Согласно данным нейтронной и рентгеновской томографии помимо включений в бусине присутствует множество округлых пор различного размера, достаточно равномерно распределенных по ее объему. Преобладают поры объемом ~0.5–1 мм<sup>3</sup>. Единичные крупные поры расположены в центральной части бусины, они имеют объем 3–11 мм<sup>3</sup>. Некоторые из них вплотную прилегают к центральному каналу (рис. 4г, 4; рис. 5б). Точно определен диаметр канала – 4.22–4.25 мм.

Анализ распределения пор по объему (рис. 5) показал, что преобладают поры объемом ~0.5–1 мм<sup>3</sup>, распределенные по периферии образца.



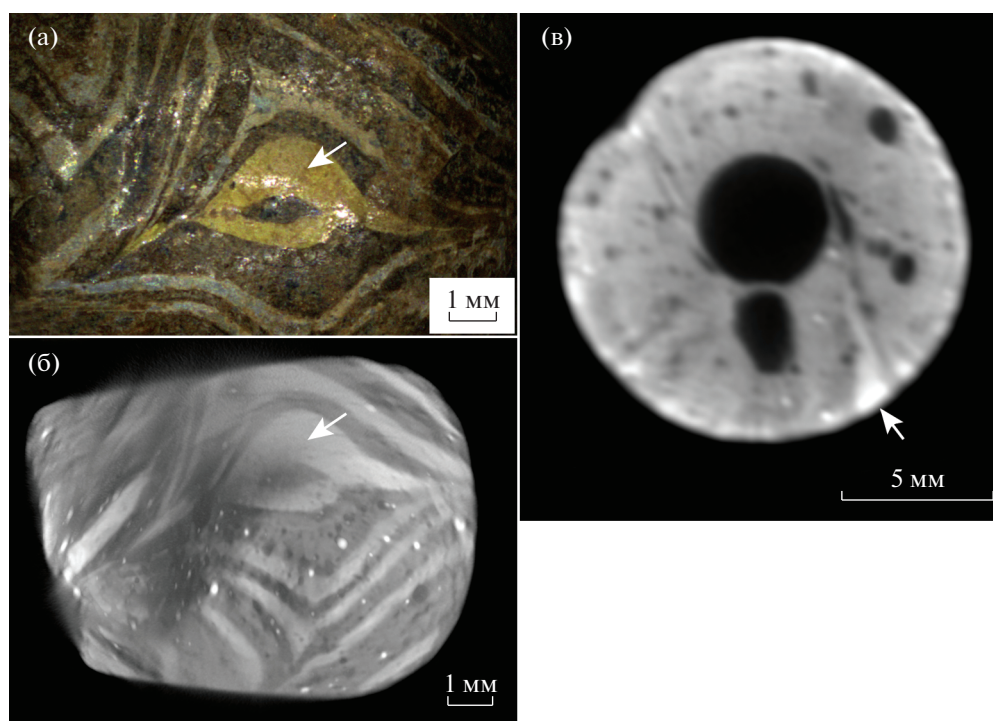
**Рис. 4.** Результаты нейтронной томографии бусины: а – томографическое сечение вдоль канала через геометрический центр бусины, б – фрагмент карты распределения максимумов ослабления нейтронов в приповерхностных слоях бусины, в, г – томографическое сечение поперек канала через геометрический центр бусины и через крупную полость 4; 1 – сильно ослабляющий нейтроны приповерхностный слой, 2 – пластинчатые включения, 3 – округлые включения, 4 – крупная полость, прилегающая к стенке канала.



**Рис. 5.** Объемные модели распределения включений (а) и пор (б), построенные по данным рентгеновской томографии. Показаны поры, объем которых превышает  $1 \text{ мм}^3$ .

Единичные крупные поры расположены в центральной части бусины и вытянуты вокруг канала, они имеют объем  $3\text{--}11 \text{ мм}^3$ . Также крупные поры располагаются в верхней и нижней частях бусины и имеют объем  $0.5\text{--}3 \text{ мм}^3$ . Суммарный объем пор составил  $\sim 5.6\%$  от общего объема объекта. Суммарный объем включений составил  $\sim 0.59\%$  от общего объема объекта, из них  $\sim 0.01\%$  приходится на включения сферической формы (рис. 5а).

В приповерхностных областях бусины наблюдаются полосы, ослабление рентгеновского излучения для которых на  $\sim 15\%$  превышает ослабление в материале основы. Полосы соотносятся с декором белого и желтого цветов на поверхности бусины (рис. 6а, 6б). Материал некоторых декоративных полос выделяется на фоне основы по всей толщине бусины (рис. 6б, 6в, участок отмечен стрелкой). Таким образом, можно сделать вывод, что полосы декора не нанесены на поверхность бусины, а встроены в материал основы.



**Рис. 6.** Результаты рентгеновской томографии: а – фрагмент поверхности части бусины (без валика); б – карта распределения максимумов поглощения в приповерхностном слое толщиной ~960 мкм; в – рентгеноматомографическое сечение части бусины с полосами проникновения материала декора (отмечено стрелкой).

По томографическим данным провели оценку плотности бусины. Масса бусины – 9.43 г. По результатам нейтронной томографии объем равен 2.26 см<sup>3</sup>. Таким образом, плотность бусины – 4.17 г/см<sup>3</sup>. По результатам рентгеновской томографии также рассчитали объем и плотность бусины. Объем составил 2.20 см<sup>3</sup>, плотность – 4.30 г/см<sup>3</sup>. Разница с оценкой по данным нейтронной томографии, вероятно, связана с большей чувствительностью рентгеновской томографии к определению мелких пор, а следовательно, к меньшей расчетной величине объема образца. Такое значение плотности характерно для стекол с высоким содержанием свинца (у которых оно может достигать ~6 г/см<sup>3</sup>).

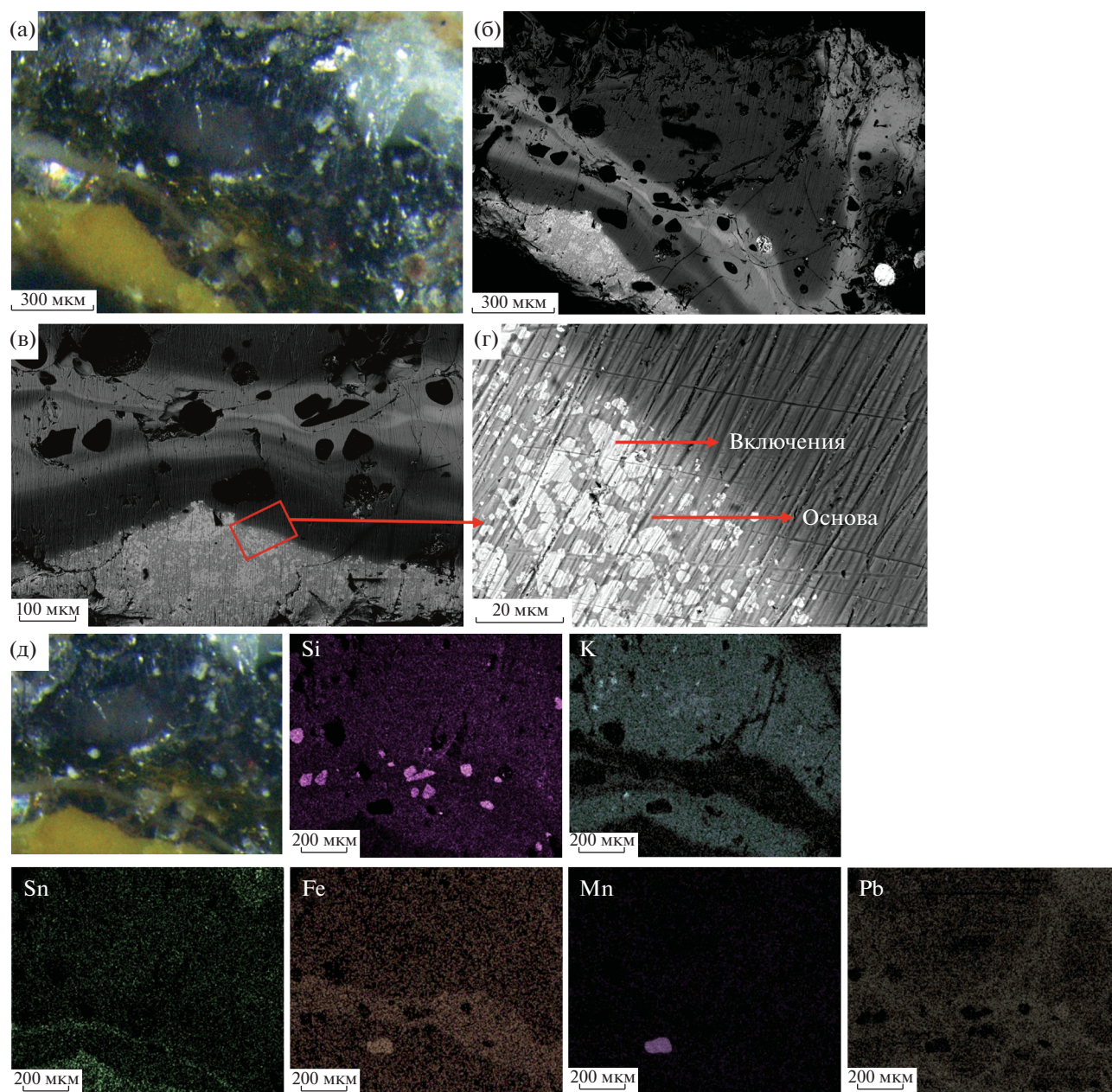
Анализ распределения элементов на поверхности бусины и его соотнесение с узором на поверхности выполнены методом крупномасштабного РФЛА-картирования (рис. 2). Полученные результаты рассматриваются как качественные, так как по томографическим данным на поверхности бусины находится достаточно толстый слой коррозии (до 200 мкм) (рис. 4). И хотя глубина проникновения рентгеновского излучения составляет несколько сотен мкм, глубина выхода характеристического флуоресцентного излучения существенно меньше, особенно для легких элементов. Поэтому вклад слоя коррозии в данные об элементном составе очень значителен.

Согласно картам распределения элементов (рис. 2) Pb присутствует во всей бусине, в то время как Sn и K – в областях декора, причем белые и желтые полосы практически не различаются по составу, за исключением содержания K. Поскольку распределение Zn практически инверсно к распределению Sn, можно сделать вывод, что Zn содержится преимущественно в материале основы. Отметим, что в областях основы, прилегающих к белому декору, выявлено повышенное содержание Fe. Распределение Mn и Ti имеет точечный характер.

Как отмечалось в [27], более корректно выполнять количественный анализ основного и микропримесного состава на очищенной от коррозии поверхности. Поэтому для измерения элементного состава методами РЭМ/ЭРМ и МС-ИСП-ЛА в области нарушения целостности бусины – возле канала без валика (нижняя часть бусины) – поверхность была зачищена сколом и отшлифована (рис. 3). В области шлифа находился не только материал основы, но и декоративные полосы – желтого и белого цветов (рис. 7а).

Состав темной основы по данным РЭМ/ЭРМ отличается высокой неоднородностью. Можно выделить три основных области со следующими составами, для которых суммарное содержание SiO<sub>2</sub> и PbO<sub>2</sub> составляет около 83%, при этом на-





**Рис. 7.** Результаты исследований методом РЭМ/ЭРМ: а – область шлифа; б, в, г – РЭМ-изображения области шлифа в обратно-рассеянных электронах; д – область картирования и карты распределения элементов.

блюдается большой разброс по соотношению  $\text{SiO}_2:\text{PbO}_2$  – от 42.8%:43.9% до 74%:8%.

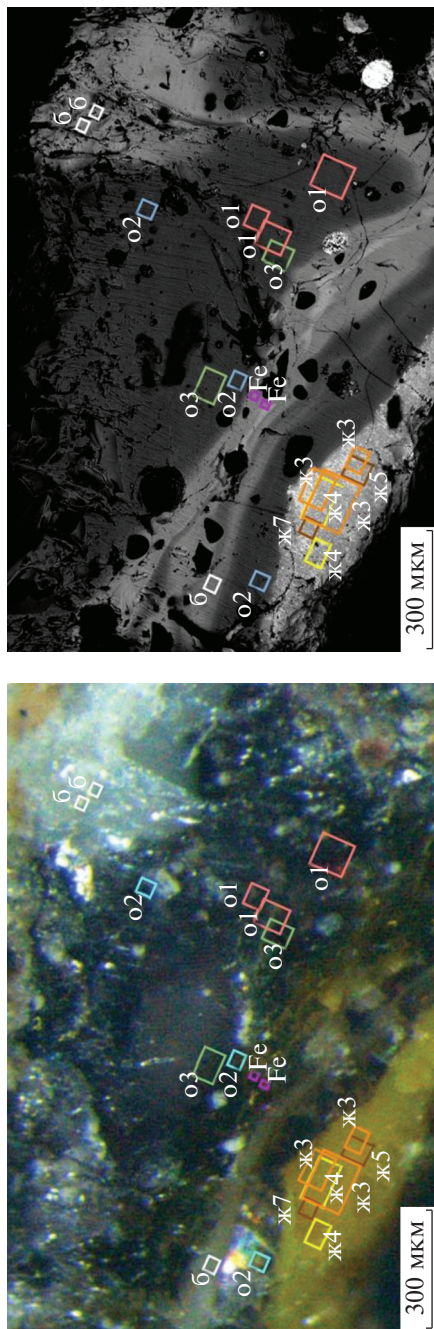
Полоса белого цвета (РЭМ-изображение в табл. 1) показала достаточно высокую степень однородности.

При детальном анализе желтого декора выявлены следующие области (табл. 1): включения с повышенным содержанием Sn, основа с высоким содержанием Pb и сниженным содержанием Sn, а также области с пониженным содержанием Pb и Sn.

При анализе карт распределения элементов (рис. 7д) обнаружены включения в областях основы и декора бусины (табл. 2) с повышенным содержанием Si, Pb, а также обнаружены включения с очень высоким содержанием Mn. Кроме того, картирование распределения элементов позволило выявить полосу с повышенным содержанием Fe (табл. 1), не выделяющуюся четкой границей определенного цвета на оптическом изображении.

Анализ микропримесей МС-ИСП-ЛА выполняли в тех же областях, что и РЭМ/ЭРМ, однако

Таблица 1. РЭМ/ЭРМ-данные о составе бусины в областях разного цвета (мас. %)



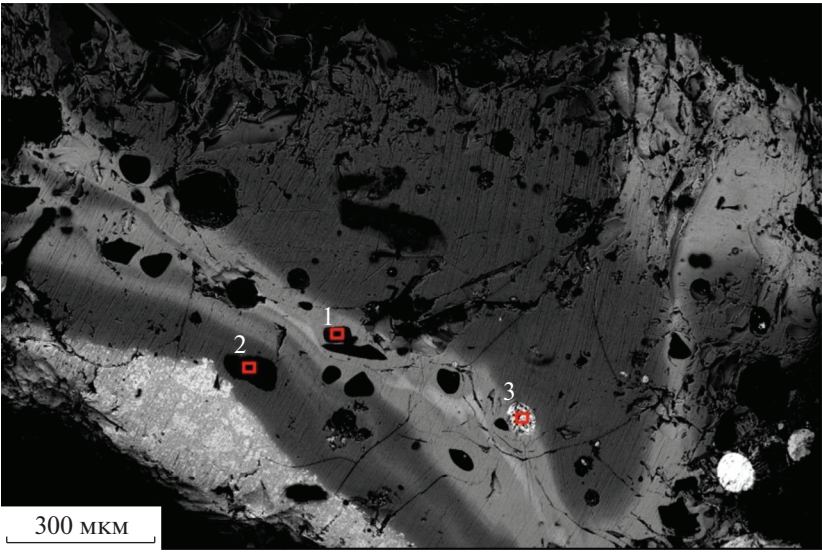
\* Области измерений Ж1, Ж2 и жб не могут быть показаны ввиду их несопоставимого с данным изображением масштаба.

	Основа		Белый цвет		Желтый цвет				Полоса с повышенным содержанием железа (Fe)		
	O1	O2	O3	Б	Включения	Основа	Интегральные области				
							Ж3	Ж4		жб	
Na <sub>2</sub> O				5.3	Ж1	Ж2	Ж3	Ж4	жб	ж7	
MgO				<0.5		0.8	<0.5		2.3	4.3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	1.1	1.1	1.5	1.4	1.4	0.9	2.7	2.0	2.9	1.0
SiO <sub>2</sub>	62.6	71.6	42.9	53.1	22.1	45.4	25.8	62.4	48.3	59.0	59.6
K <sub>2</sub> O	11.9	15.1	10.9			<0.5					0.8
CaO	0.9	<0.5	0.6	<0.5	0.9	1.2					
TiO <sub>2</sub>	<0.5	<0.5		1.5	1.6	1.5	<0.5		3.0		
MnO	1.3	0.8		<0.5		<0.5			1.5		5.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.5			<0.5	1.3	<0.5	11.6	20.4	11.5	14.2	
SnO <sub>2</sub>				9.7	20.6	3.9	21.6	30.3	30.3	19.7	
PbO <sub>2</sub>	21.1	9.5	43.2	29.1	49.9	43.6	60.9	14.6			33.3

Примечание. Прописными буквами обозначены усредненные данные, строчными – исходные. Отклонение суммы содержания элементов от 100% вызвано присутствием Р, S и Cl.



Таблица 2. РЭМ/ЭРМ-результаты исследования состава включений (мас. %)

			
	Si включение (1)	Mn включение (2)	Pb включение (3)
Na <sub>2</sub> O	0.7		
MgO			0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.5	1.3	0.8
SiO <sub>2</sub>	58.9	16.1	36.2
K <sub>2</sub> O		2.5	6.8
CaO			
TiO <sub>2</sub>			
MnO		66.8	0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	3.4	<0.5
SnO <sub>2</sub>			
PbO <sub>2</sub>	38.9	9.8	54.1

незначительные размеры и достаточно неопределенные границы белого слоя декора не позволили определить его состав без включения данных об основе. Поэтому в табл. 3, 4 представлены данные о составе желтого декора и основы.

Отметим, что высокая неоднородность материала бусины скорее всего обусловлена высокой степенью ее разрушения/коррозии.

Идентификация минеральных фаз по дифракционным данным от двух проб из разных участков бусины приведена в табл. 5. Аморфные фазы, характерные для стекла, методом РФЛА не детектируются, а содержание идентифицированных фаз приводили к 100%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

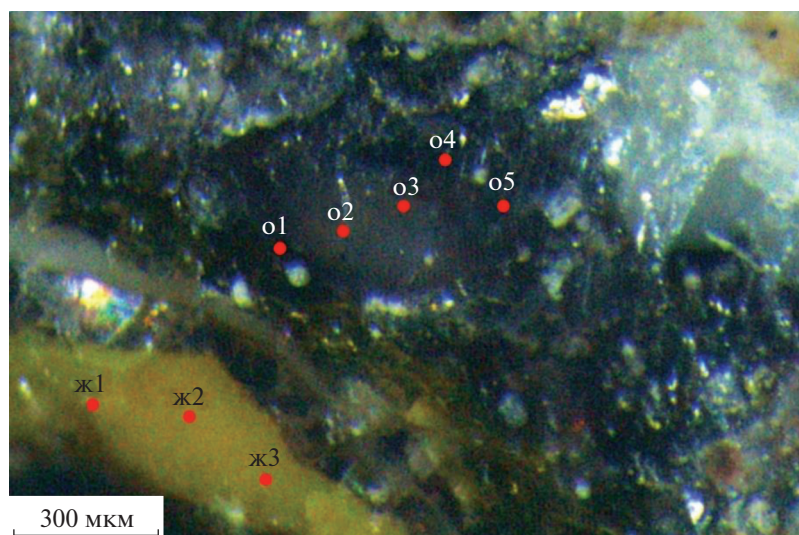
Форма и декор, аналогичные изучаемой бусине, известны на протяжении длительного времени. На средневековых памятниках Восточной Ев-

ропы в качестве примера можно привести стеклянные бусы с декором в виде многократных скобок в схожей цветовой гамме из древнерусских памятников XII–XIII вв.: Минусинского археологического комплекса на Кубенском озере (рис. 8, 1, 2), в Белоозере [32: Рис. 152 (3, 12), 153 (5–7), 171 (2–5); 33: Рис. 302 (8–10)], в курганах Мякининского археологического комплекса под Москвой (рис. 8, 7).

Ю.Л. Шапова называла такие экземпляры бусами с пластическим декором [34: С. 88, 89, Рис. 15 (9, 10)]. Она очертила широкие границы их распространения и считала сделанные из “черного” стекла русскими по происхождению (рис. 8, 3).

Исследуемая бусина найдена в яме, датируемой XIV в., при этом вместе с ней присутствовали предметы более раннего (домонгольского) времени. Поэтому данную бусину можно датировать довольно широко, учитывая многочисленные аналогии по форме, декору и цвету. Однако от

Таблица 3. Данные МС-ИСП-ЛА о составе бусины в области желтого декора и основы (мас. %)



	желтый1	желтый2	желтый3	основа1	основа2	основа3	основа4	основа5
B	<0.001	<0.001	<0.001	0.008	0.007	0.008	0.007	0.002
Na	0.173	0.142	0.187	0.051	0.045	0.041	0.088	0.119
Mg	0.020	0.006	0.013	0.024	0.020	0.017	0.025	0.027
Al	0.16	0.16	0.17	0.34	2.1	4.5	0.5	0.3
Si	9.9	9.1	10.7	17.0	17.6	17.4	16.6	16.2
P	0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3
K	0.09	0.04	0.15	9.2	10.7	11.3	9.2	8.3
Ti	0.03	0.03	0.02	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06
Mn	0.003	0.004	0.011	0.99	0.75	0.46	0.99	0.99
Fe	0.095	0.031	0.050	0.17	0.16	0.19	0.16	0.20
Ni	0.003	0.004	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cu	0.003	0.002	0.003	0.048	0.038	0.027	0.046	0.044
Zn	0.003	<0.001	0.002	0.009	0.008	0.006	0.009	0.010
Ga	<0.001	<0.001	<0.001	0.014	0.012	0.008	0.013	0.013
As	0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001
Rb	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	0.007	0.008	0.006	0.006
Sr	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.002	0.002	0.003	0.005
Ag	0.002	0.002	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Sn	10.5	12.0	8.0	0.1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Sb	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ba	0.005	0.002	0.006	0.61	0.49	0.37	0.61	0.62
<b>Pb</b>	<b>61.1</b>	<b>61.5</b>	<b>61.9</b>	<b>45.4</b>	<b>40.3</b>	<b>36.3</b>	<b>46.2</b>	<b>47.8</b>

Примечание. Содержание элементов Li, Be, V, Cr, Co, Sc, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Cd, In, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Tl, Bi, Th, U было менее  $10^{-4}$  мас. %.

домонгольских бус ее отличает размер – диаметр почти 2 см. Такие бусы считаются крупными и встречаются в более ранних материалах. Так, экземпляры последней четверти 1-го тысячелетия, найденные в Скандинавии, диаметром от 1.8 см и больше Й. Каллмер относит к макробусам [39: Р. 35].

В самом Ростиславле Рязанском, по сообщению автора раскопок В.Ю. Ковалева, культурный слой нарушен многолетней распашкой, древнерусский слой стратиграфически не выделяется, а в месте нахождения бусины, судя по всему, отсутствовал вовсе.

Среди стеклянных бус упомянутого здесь Мининского археологического комплекса (всего 3687 шт.) нет ни одного экземпляра с такими размерами, как и среди находок в Мякинино. По наблюдениям одного из авторов статьи, крупные бусы не присутствуют в соответствующих по времени материалах могильников Подболотьевского в Муромском Поочье и Змейского на Северном Кавказе. На западе Восточной Европы на более чем 16000 бус из крупнейших могильников польского Поморья XI–XIII вв. приходится лишь один экземпляр диаметром 1.8 см [40: S. 19, 20, 189].

Помимо размера от древнерусских бус исследуемый экземпляр отличает аккуратная проработка формы: подавляющее большинство аналогичных бус имеют так называемую бочковидную форму или битрапецидную (из двух усеченных конусов, совмещенных основаниями) с нечетким ребром.

Типологически рассматриваемому экземпляру ближе бусы с декором из многократных скобок из раскопок памятников золотоордынского времени: в Укеке [35: Рис. 1 (25–30, 34, 37, 38)], Болгаре [36: С. 156. Рис. 82 (43, 44)], Биляре [37: Рис. 21 (31, 32, 37, 38)]. В указанных работах такой декор называют “симметричными разводами”, “спирально-волнистым” и “накладными нитями”, образующими “не спиральные узоры” (рис. 8, 4–6). Именно для древнейшей золотоордынского времени на памятниках Поволжья характерны бусы крупного размера – 20 мм и более: в Болгаре, на Селитренном городище, в Укеке и других памятниках – их также называют подвесками [36: С. 181–184; 41: С. 217; 35: С. 260, 261].

Приведенных примеров достаточно, чтобы сделать вывод о соответствии исследуемого экземпляра древностям золотоордынского времени, а исходя из датирующего основное заполнение ямы, где найдена бусина, керамического материала, более узко – XIV веком.

**Таблица 4.** Данные МС-ИСП-ЛА о составе желтого декора и материала основы в оксидах (%), усреднение по всем точкам измерений

	Желтый	Основа
Na <sub>2</sub> O	0.224	0.093
MgO	0.021	0.038
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.308	2.950
SiO <sub>2</sub>	21.200	36.600
K <sub>2</sub> O	0.110	11.85
CaO		
TiO <sub>2</sub>	0.043	0.099
MnO	0.008	1.090
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.084	0.251
CuO	0.004	0.051
SnO	11.600	
PbO	66.400	47.000

**Таблица 5.** Результаты РФЛА

Минерал, %	Номер пробы	
	1	2
Кварц (SiO <sub>2</sub> )	50	16
Магнетит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	11	23
Эпидот (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH)	39	58
PbSnO <sub>3</sub>		3

Исследования показали, что бусина изготовлена из стекла с основными стеклообразующими элементами в виде оксидов кремния, калия и свинца, при этом в стекле разного цвета очевидны различия в составе стеклообразующих элементов (табл. 4).



**Рис. 8.** Стеклянные бусы с накладным декором (1) и из слоеного стекла (2) из раскопок Мининского археологического комплекса (по [32: Рис. 152, 153, 171]); 3 – бусы с “пластическим” декором (по [34: Рис. 15]); бусы со “спирально-волнистым” декором и “накладными нитями” (не спиральными) золотоордынского времени из Болгара (4), Биляра (5) и Укека (6) (по [35: Рис. 82, 43, 44; 36: Рис. 29, 31, 32; 37: Рис. 1, 25–30, 34, 37, 38] соответственно); 7 – бусина из кургана 6 Мякининского археологического комплекса (по [38: Рис. 166, 1a]).

Оксид кремния составляет в основе бусины от 34.6 до 37.6%, в стекле декора 19.4–22.9%. Оксид свинца в обоих стеклах выступает в роли основного стеклообразующего: в основе он колеблется в пределах 43.4–51.5%, в желтом декоре этот показатель выше и составляет ~66%. Содержание натрия ничтожно мало (до 0.23%), в этом стекле он присутствует в качестве естественных примесей или загрязнения. Оксид калия заметен только в стекле основы: здесь он составляет от 10.0 до 13.6% – достаточно для основного стеклообразующего компонента в сочетании со свинцом [42: С. 82]. Отсутствие оксида кальция указывает на использование в качестве щелочного сырья поташа, а не золы. Значения оксида алюминия также ничтожно малы (0.3–0.9%), только в двух пробах из основы бусины он показал 4.0 и 8.5% – значения, повлиявшие на усредненный показатель. Эти случаи можно считать результатом загрязнения или примесью.

Краситель основы бусины не очевиден, в этой роли мог выступать оксид железа, но его концентрация слишком мала (0.04–0.25%) и соответствует примеси к другим компонентам стекла. В случае отсутствия других явных красителей стекло могли окрашивать углеродом, для чего в стекло при варке вводили непрогоревший уголь, что неизбежно влекло появление в стеклянной массе заметного количества кальция, в настоящем исследовании не наблюдаемого [42: С. 31, 35]. Можно предположить, что насыщенный темный цвет в данном случае достигнут благодаря сочетанию факторов. К сожалению, цвет стекла в тонком слое без разрушения предмета определить не удалось. Установленную методом крупномасштабного РФЛА-картирования концентрацию Fe вдоль линий белого декора, с одной стороны, можно рассматривать как загрязнение в местах соединения двух разных по составу стекол, подвергшихся сильной коррозии. С другой стороны, факт обнаружения повышения концентрации Fe (рис. 7д) на РЭМ/ЭРМ-картах в области поперечного шлифа может свидетельствовать о попытке дополнительного декоративного окрашивания.

Оксид олова, составляющий в стекле декора 9.1–13.7%, является глушителем и красителем белого цвета, в соединении со свинцом – желтого.

Очевидно, что основа бусины выполнена из стекла класса K–Pb–Si, а декор из стекла класса Pb–Si. В Средние века использование свинца как стеклообразующего элемента отмечается во многих регионах Старого Света. В качестве основного стеклообразующего элемента свинец стабилизирует стекло и позволяет значительно снизить температуру варки, тем самым упрощая процесс. В этой роли свинец известен с античности [42: С. 29] и распространен очень широко. Однако в интересующее нас время в золотоордынских ма-

стерских Поволжья, в Средней Азии стекла с высоким содержанием свинца отличались от изучаемого образца рядом существенных признаков: в них заметно присутствие натрия, магния и марганца. В ряде среднеазиатских стекол оксид калия может детектироваться в значительных концентрациях, но не превышая 7.3%. При этом подавляющее большинство азиатских стекол отличается разнообразием и количеством примесей [43, 44].

С учетом таких признаков, как незначительные примеси, использование поташа, а не золы, отсутствие специально вводимых обесцвечивателей, оба выявленных класса близки к древнерусской традиции стекловарения [42: С. 19]. Но отмечается более низкое содержание оксида свинца в калий-свинцовых древнерусских стеклах – около 25–29% [46: Р. 654]. О. Мекинг, сравнивая их с европейскими по происхождению, выделяет особую группу стекол, производившихся в мастерских Центральной Европы, на территории современных Германии, Чехии, Польши и Словакии. Там варили стекло, содержащее в среднем 50.7% PbO, 37.8% SiO<sub>2</sub> и 11.5% K<sub>2</sub>O, а содержание CaO незначительно подобно “славянским” стеклам, что хорошо согласуется с составом стекла изучаемой бусины [46: С. 654, 655]. Найденная археологами мастерская в Эрфурте работала до самого конца XIII столетия. Вполне вероятно, что в указанном ареале могли функционировать мастерские и в более позднее время. Отметим, что обычно исследователи европейских составов основывают свои интерпретации на соотношении оксидов кальция и калия [46; 42: С. 84], в исследуемой бусине в составе стекла кальций не выявлен, хотя он и регистрируется на ее поверхности методом РФЛА.

Поволжские по происхождению бусы золотоордынского времени, по общему мнению специалистов, выполнены путем наложения стеклянных нитей на тулово бусины (например, [41]). Также по способу изготовления бусины из Ростиславля не подтверждается древнерусская традиция с характерной для нее индивидуальной навивкой и накладным декором, случаи изготовления слоеного стекла не зафиксированы. Установленная методом рентгеновской томографии глубина проникновения белого и желтого стекла до 4 мм в темную основу (рис. 6) исключает наложение полос стекла сверху с последующим обкатыванием (поверх наложен только валик вокруг одного отверстия). Способ изготовления подтверждается стыковочным швом и включениями белого и желтого стекла внутри темной основы, хорошо различимыми на зачищенном участке бусины (рис. 3). При этом нельзя не заметить, что слоеное стекло исследуемой бусины (как и указанных аналогий на рис. 8) отличается от описанного П. Фрэнсисом способа производства ближ-

невосточных стекол, когда последовательно чередовались слои разного цвета, затем полученная толща стекла разрезалась на ровные части, соединявшиеся в разных направлениях, образуя узоры из полос и скобок [20].

Похожие на изучаемый экземпляр бусы из слоеного стекла описывает З.А. Львова с Земляного городища Старой Ладogi. Там в слоях X века встречаются экземпляры, изготовленные, по ее мнению, вторичной обработкой многослойного стекла путем обертывания листа стекла вокруг твердого стержня, при этом хорошо заметно место стыковки стеклянного листа, как и в нашем случае [47: С. 80]. З.А. Львова называет ладожские бусы крупными [47: Рис. 4, 4–6], но не указывает точные размеры, однако, судя по рисунку, их диаметр не превышает 10 мм, отличаются они от ростиславльского экземпляра и цветовой гаммой. Бусы, по технике изготовления подобные исследуемой, среди европейских изделий авторам статьи не известны.

Многочисленные мелкие и крупные полости внутри стекла бусины, по-видимому, соответствуют газовым включениям, часть пор могла образоваться в результате разрушения стекла. Последним обстоятельством можно объяснить наличие минеральных включений, однако некоторые из них должны быть непроваренными составляющими. Большое количество газовых включений указывает на использование стекла, не прошедшего фазу осветления (что хорошо согласуется с не вступившими в реакцию минеральными включениями) [48: С. 23–25], или готового, повторно разогретого стекла. При большом содержании свинца температура для размягчения готового стекла с целью формования изделий была незначительной и достигалась даже на открытом огне костра. Не исключено при его формовании использование стекла, сваренного в другой мастерской.

Необычно большой вес изучаемому предмету придает большое количество свинца в его составе. В.А. Галибин указывает максимальное содержание оксидов свинца в древнерусских свинцовых стеклах до 70% [42: С. 82]. Еще больше свинца (85%) содержится в составе стекла зеленых и зелено-желтых прозрачных бус из захоронений древнерусского курганного могильника Мякинино в Московской области [49: С. 63, Табл. 6]. Столь высокое содержание этого элемента свойственно именно для мелких стеклянных изделий – бус, подвесок, браслетов. Изучаемая бусина уступает по наибольшему показателю процентного содержания оксида свинца известным по литературе максимальным значениям ~20%. При этом установлена высокая плотность объекта, указывающая на значительное содержание этого элемента в стекле. Возможно, несоответствие объяс-

няется большей чувствительностью выбранных методов исследования по сравнению с эмиссионно-спектральным анализом, применявшимся до недавнего времени для подавляющего числа исследованных древнерусских стекол.

Интересно отметить, что при описании коррозии археологических находок указывают на плохую сохранность свинцовых стекол, корку на их поверхности [31: С. 21]. Опыт показывает, что прозрачные свинцовые стекла оказываются химически устойчивыми, как это видно на примере древнерусских браслетов. Уязвимыми к почвенным разрушениям являются заглушенные свинцовые стекла с оловом в составе, в данном случае декор исследуемой бусины. Неопределенного цвета поверхностная корка свойственна изделиям из калий-свинцовых стекол, что и фиксируем на этой бусине. Исследования и уточнения связи типа коррозии стекла с его химическим составом чрезвычайно важны: по мнению исследователей, визуальный анализ сохранности стекла позволяет делать выводы о его происхождении [50: Р. 615], что бывает необходимо при недоступности по разным причинам применения точных лабораторных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований морфологии бусины, ее археологического контекста и возможных аналогов, а также особенностей элементного и фазового состава в сочетании с данными визуализации можно сделать вывод, что исследуемая бусина датируется XIV столетием. Проведенные анализы позволили установить состав и структуру непрозрачного стекла и прояснить способы изготовления предмета. Бусина изготовлена из слоеного стекла двух классов: калий-свинцового (темная основа) и свинцового безщелочного (желтый и белый декор). Небольшое количество примесей, отсутствие оксида кальция, специально вводимых обесцвечивателей сближает эти стекла с древнерусской стекловаренной традицией, чему не соответствует техника изготовления предмета: для древнерусских бус применялась навивка – индивидуальная и малой серийности. По процентному составу основных стеклообразующих и минимальному присутствию примесей темное стекло основы ближе всего к особому типу калий-свинцового стекла из Центральной Европы. Отметим, что среди находок на средневековых памятниках Европы сочетание в одном предмете разных классов стекла известно исследователям [51: С. 587].

Судя по внутреннему строению, для изготовления предмета использовалось стекло, не проваренное до завершения стадии осветления, в нем остались не вступившие в реакцию минеральные включения, что, вероятно, обусловлено возмож-



ностью варки стекла со значительным содержанием свинца при невысоких температурах.

Исследуемая бусина уникальна для своего времени. Впервые на территории Руси определен предмет с подобным составом стекла. Слоеная структура стекла установлена исключительно благодаря точным неразрушающим методам исследования. Схожие по морфологии (форма, цвет, размер) бусы археологи относят к бусам с накладными нитями стекла. В данном случае техника изготовления оказалась сложной и неочевидной при визуальном анализе. В сочетании с химическим составом стекла здесь фиксируем новые ремесленные традиции в Восточной Европе XIV в., что требует дополнительного осмысления в будущих исследованиях.

Необычную тяжесть бусине придает большое количество свинца в стекле. Сравнение с другими предметами из свинцовых стекол осложняется применением разных аналитических методов. Отличие процентного содержания свинца от известных максимальных значений можно объяснить применением в данной работе более чувствительных методов анализа. Накопление в дальнейшем сведений о составе древнерусских стекол с применением новейших аналитических методов исследований должно прояснить ситуацию с максимальными значениями оксидов свинца и других стеклообразующих элементов, сегодня показывающих огромный разброс.

Для проведенного исследования важно, что объект изучения характеризует материальную культуру населения XIV в. Это время глобальных перемен на русских землях: в силу целого комплекса причин изменяется статус многих поселений, структура сельского расселения, существенные сдвиги происходят в социальной сфере, заметны изменения в материальной культуре [52]. Несмотря на успехи интенсивных археологических исследований в последние десятилетия, многие черты материальной культуры того времени все еще остаются неясными. Поэтому новая информация о традициях работы со стеклом в тот период чрезвычайно важна для более глубокого понимания процессов, происходивших в тот период.

Авторы выражают благодарность руководителю раскопок В.Ю. Ковалю за возможность исследовать неопубликованный предмет и консультации во время работы, а также О.С. Румянцевой за внимательное прочтение текста статьи и ценные замечания.

Работа выполнена 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. Макаров Н.А., Зайцева И.Е., Грешников Э.А. // Археологические вести. 2017. № 23. С. 291.
2. Колобылина Н.Н., Грешников Э.А., Васильев А.Л. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 543.
3. Макаров Н.А., Грешников Э.А., Зайцева И.Е. и др. // Краткие сообщения Института археологии. 2020. № 258. С. 25.
4. Говор Л.И., Грешников Э.А., Зайцева И.Е. и др. // Краткие сообщения Института археологии. 2017. № 249-II. С. 348.
5. Коваленко Е.С., Подурец К.М., Грешников Э.А. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 826.
6. Зайцева И.Е., Грешников Э.А., Велигжанин А.А. и др. // Российская археология. 2019. № 3. С. 50.
7. Грешников Э.А., Пожидаев В.М., Малахов С.Н. и др. // Российская археология. 2020. № 4. С. 165.
8. Лобода А.Ю., Мандрыкина А.В., Зайцева И.Е. и др. // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 5. С. 635.
9. Лобода А.Ю., Мандрыкина А.В., Зайцева И.Е. и др. // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 5. С. 642.
10. Столярова Е.К., Коваленко Е.С., Мурашев М.М. и др. // Средневековые искусства и ремесла. К 90-летию со дня рождения Т.И. Макаровой. М.: ИА РАН, 2021. С. 18.
11. Валулина С.И., Румянцева О.С., Ващенко Е.С. и др. // Российская археология. 2022. № 3. С. 107.
12. Грешников Э.А., Анциферова А.А., Дороватовский П.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 999.
13. Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б., Макаров Н.А. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 832.
14. Кашаров П.К., Ковальчук М.В., Макаров Н.А. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 1. С. 159.
15. Пахунов А.С., Дэлет Е.Г., Каратеев И.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 984.
16. Коваль В.Ю. // Археология Подмоскovie. Материалы научного семинара / отв. ред. Энговатова А.В. М.: ИА РАН, 2004. С. 8.
17. Коваль В.Ю. // Археология Подмоскovie. Материалы научного семинара. Вып. 13. отв. ред. Энговатова А.В. М.: ИА РАН, 2017. С. 99.
18. Коваль В.Ю. Отчет об археологических раскопках на городище Ростиславль и селище Сосновка IV в Озерском районе Московской области в 2018–2019 гг. // Архив ИА РАН. Р-1. 2020.
19. Арциховский А.В. Курганы вятичей. М.: РАНИ ОН, 1930. 224 с.
20. Francis P., Jr. // Beads. 1989. № 1. P. 21.
21. Абдуразаков А.А., Безбородов М.А., Заднепровский Ю.А. Стеклоделие Средней Азии в древности и средневековье. Ташкент: Изд-во АН Узбекской ССР, 1963. 245 с.
22. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nature Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
23. Herman G. T. Fundamentals of computerized tomography: Image reconstruction from projections. New York; London: Acad. Press, 1980. 316 p.

24. *Dierick M., Masschaele B., Van Hoorebeke L.* // Measurement Sci. Technol. 2004. V. 15. № 7. P. 1366. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/7/020>
25. <https://www.volumegraphics.com/en/products/vgstudio/what-s-new-in-vgstudio-3-5-x>
26. *Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24.
27. *Румянцева О.С., Трифонов А.А., Ханин Д.А.* // Брянский клад украшений с выемчатой эмалью восточноевропейского стиля (III в.). М.: ИА РАН, Древности Севера. С. 199.
28. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184.
29. *Светогоров Р.Д.* “Dionis – Diffraction Open Integration Software”, свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
30. *Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K.* // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. № 2. P. 169.
31. *Елкина А.К., Подвигина Н.Л., Хазанова И.А. и др.* Полевая консервация археологических находок (текстиль, металл, стекло). Методические рекомендации. М., 1987. 28 с.
32. *Захаров С.Д., Кузина И.Н.* // Археология севернорусской деревни X–XIII веков: средневековые поселения и могильники на Кубенском озере: в 3 т. / отв. ред. Макаров Н.А. М.: Наука, 2007. Т. 2: Материальная культура и хронология / ред. Захаров С.Д. 2008. С. 142.
33. *Захаров С.Д.* Древнерусский город Белоозеро. М.: Индрик, 2004. 396 с.
34. *Щаплова Ю.Л.* Стекло Киевской Руси. М.: МГУ, 1972. 216 с.
35. *Валиулина С.И., Недашковский Л.Ф.* // Нижне-волжский археологический вестник. 2005. Вып. 7. С. 257.
36. *Полубояринова М.Д.* // Город Болгар. Очерки ремесленной деятельности. М.: Наука, 1988. С. 151.
37. *Валиулина С.И.* Стекло Волжской Булгарии (По материалам Билярского городища). Казань: Издательский Центр Казанского ун-та, 2005. 280 с.
38. *Энговатова А.В., Коваль В.Ю., Зоц Е.П. и др.* Мякининские курганы. Мякининский археологический комплекс в Подмоскowie. (Материалы спасательных археологических исследований. Т. 21). М.: ИА РАН, 2018. 344 с.
39. *Callmer J.* Trade beads and bead trade in Scandinavia ca. 800–1000 A.D. Bonn, Lund, 1977. 284 p.
40. *Markiewicz M.* Bizuteria szklana z wczesnośredniowiecznych cmentarzyk strefy chełmińsko-dobrzyńskiej (część północno zachodnia). Toruń: Uniwersytet Mikołaja Kopernika; IA PAN, 2008. (ser. Mons Sancti Laurentii; t. 4). 246 s.
41. *Галкин Л.Л.* // Советская археология. 1984. № 2. С. 213.
42. *Галибин В.А.* Состав стекла как археологический источник. СПб.: Петербургское востоковедение, 2001. (Archaeologica Petropolitana, XI). 216 с.
43. *Валиулина С.И.* // Pax mongolica и евразийские потрясения XIII–XIV веков. СПб.; Кишинев; Одесса; Бухарест: Stratum plus. Археология и культурная антропология. 2016. № 6. С. 337.
44. *Valiulina S.* // Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry. Leuven, 28 May–1 June 2012. Ed. Degryse P. Leuven, 2014. P. 280.
45. *Валиулина С.И.* // Ученые записки Казанского гос. ун-та. Гуманитарные науки. Т. 10. Кн. 1. 2008. С. 14.
46. *Mecking O.* // Archaeometry. 2013. V. 55. № 4. P. 640.
47. *Львова З.А.* // Археологический сборник Государственного Эрмитажа. Вып. 10. Л.: Изд-во Государственного Эрмитажа, 1968. С. 64.
48. *Качалов Н.* Стекло. М.: АН СССР, 1959. 563 с.
49. *Столярова Е.К.* // Мякининские курганы. Мякининский археологический комплекс в Подмоскowie. (Материалы спасательных археологических исследований. Т. 21). М.: ИА РАН, 2018. С. 60.
50. *Freestone I.C.* // Handbook of Archaeological Sciences / Eds. Brothwell D.R., Pollard A.M. New York: John Wiley&Sons, Ltd. 2001. P. 615.
51. *Pankiewicz A., Siemianowska S.* // Archeologicke rozhledy LXXII. 2020. S. 573.
52. *Макаров Н.А.* // Русь в XIII веке: Древности тёмного времени / Отв. ред. Макаров Н.А., Чернецов А.В. М.: Наука, 2003. С. 5.