

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 904, 902.034, 347.791.2, 543.442.2, 620.187

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КОРАБЛЯ I В. ДО Н.Э. ИЗ ФАНАГОРИИ

© 2024 г. Э. А. Грешников^{1,*}, С. В. Ольховский², О. Ф. Чернова³, А. В. Камаев¹, А. М. Антипин¹,
Р. Д. Светогоров¹, А. В. Мандрыкина¹, О. А. Кондратьев¹, Е. Ю. Терещенко¹, Е. Б. Яцишина¹

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

²Институт археологии РАН, Москва, Россия

³Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва, Россия

*E-mail: levkon1963@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 02.10.2024 г.

Предметом проведенных исследований стали образцы внутреннего и внешнего покрытий корпуса военного корабля, затонувшего в порту Фанагории (совр. Таманский залив) в I в. до н.э. В результате применения комплекса взаимодополняющих естественно-научных методов (оптической микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, газовой хроматографии с масс-селективным детектированием) установлено, что стыки между поясами бортовой обшивки были проложены просмоленными волосяными жгутами, а затем покрыты композитными обмазками на основе глины, армированной шерстяными очесами и пухом. На наружную поверхность корпуса корабля была нанесена смесь красного серосодержащего красителя (реальгара), воска и сосновой смолы. В результате исследований впервые установлены способы гидроизоляции, био- и огнезащиты военных кораблей, применявшиеся моряками Понтийского царства более 2000 лет назад.

DOI: 10.56304/S1992722324602404

ВВЕДЕНИЕ

В водах Ойкумены затонули тысячи судов эпохи античности и эллинизма, но лишь немногие из найденных ввиду своей недостаточной сохранности могут предоставить исследователям новую информацию о судостроительных технологиях. Поэтому на протяжении длительного времени основным источником данных для реконструкции облика кораблей того времени являлись не сами суда, а их изображения и описания, сделанные древними авторами. Хотя к настоящему времени археологи смогли изучить и доказательно реконструировать форму нескольких античных судов [1], широкий круг вопросов, связанных с судостроительными технологиями той эпохи, по-прежнему остается открытым. Решить некоторые из них возможно в случае обнаружения судов сравнительно высокой сохранности и в условиях, обеспечивающих их полноценное археологическое изучение.

В 2012 г. в ходе подводных археологических раскопок Фанагорийской экспедиции Института археологии РАН (Краснодарский край, Россия, руководитель В.Д. Кузнецов) в Таманском заливе около главного причала Фанагории был найден

судовой корпус длиной 16 м (рис. 1а), перекрытый донными отложениями (песок, иловые линзы, ракушки) мощностью более 1.5 м. Характерные детали конструкции позволили датировать судно второй половиной I тыс. до н.э., а форма корпуса — предположить его принадлежность к военному флоту. Эту гипотезу подтвердила находка рядом с кораблем бронзового тарана с символикой царя Митридата VI Евпатора, а также радиоуглеродный анализ древесины, датировавший детали судна серединой I в. до н.э.

Возможность реконструировать форму судна обеспечили высокая сохранность ряда ключевых элементов корпуса, оперативная фотограмметрическая фиксация его состояния *in situ* [2], детальное изучение системы сборки деталей корпуса и применение 3D-моделирования для визуализации исходного взаиморасположения элементов конструкции [3]. Исследование образцов дерева, взятых с бортовой обшивки и шпангоутов, показало, что для постройки и многочисленных ремонтов судна использовался широкий ассортимент пород дерева, в том числе произрастающих в Средиземноморье.

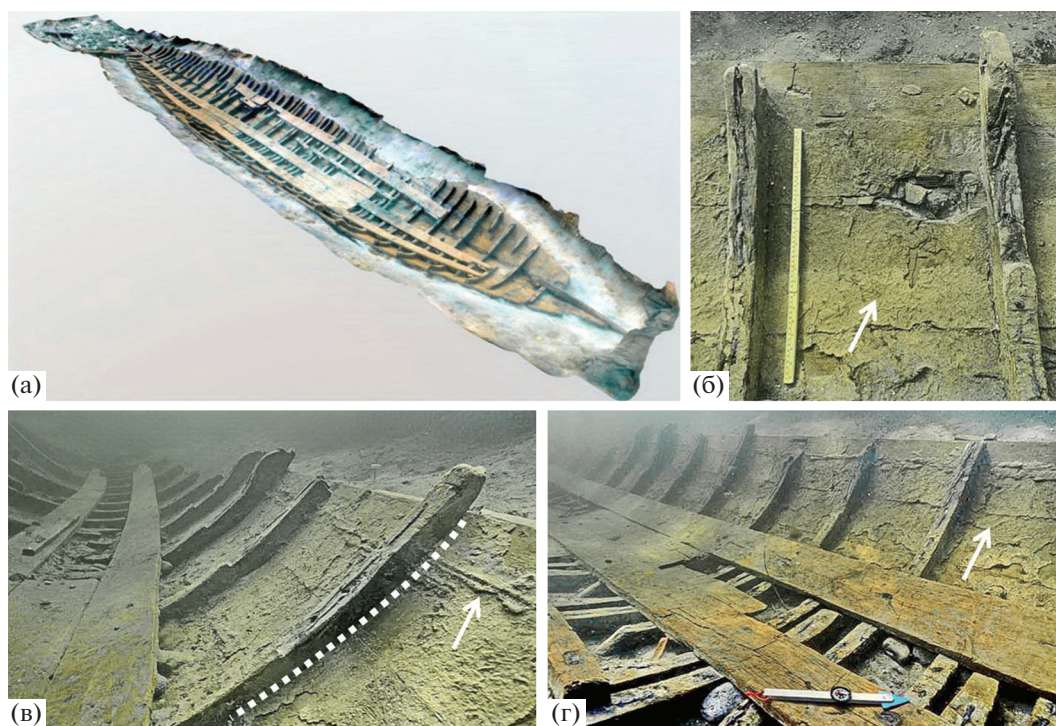


Рис. 1. Корабль I в. до н.э. из Фанагории: 3D-модель (а), участки внутренней поверхности корпуса, покрытые обмазками (б–г).

Комплекс проведенных исследований убедительно идентифицирует судно как быстроходный парусно-гребной корабль с одним рядом весел (унирема), в середине I в. до н.э. входивший в состав военного флота Митридата VI Евпатора. Учитывая, что корабль затонул у главного причала Фанагории, но не был поднят или разобран, полагаем, что это событие относится к 63 г. до н.э. Аппиан в «Митридатовых войнах» [4] упоминает о восстании фанагорийцев против Митридата и пленении царских детей, для освобождения которых из Пантикапея в Фанагорию была отправлена флотилия. Вероятно, корабль затонул в ходе военных действий и был постепенно замыв штормовыми осадками.

Найденный в Фанагории корабль является уникальным образцом судостроительных традиций эпохи эллинизма и древнейшим военным кораблем, найденным в водах России. Цель данной работы – определение состава искусственных покрытий, сохранившихся на внутренней и наружной поверхности бортовой обшивки корабля, а также на его шпангоутах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Внимание исследователей привлекли плотные покрытия внутри корпуса корабля (на досках бортовой обшивки и на шпангоутах), а также следы красного покрытия со светлыми включения-

ми (рис. 2) на наружной поверхности корпуса. Так как плотное светлое покрытие (светлая обмазка) мешало определить точные размеры досок обшивки и местоположение крепежных узлов типа «гнездо-и-шип», эту обмазку пришлось соскоблить с поверхности досок. Оказалось, что ее толщина составляет 1–2 см, а вдоль стыков поясов бортовой обшивки под ней проложены плетеные жгуты темного цвета (рис. 1, стрелки). Щели между бортовой обшивкой и прикрепленными к ней шпангоутами замазаны плотным темным покрытием (темная обмазка) (рис. 1, пунктирная линия), вблизи киля ее толщина достигала 5 см.

Первыми объектами изучения стали обломки светлой (рис. 3а, 3в) и темной обмазки (рис. 3б), волосяные жгуты из швов между поясами бортовой обшивки (рис. 4а). При визуальном осмотре обмазок в сколах замечена шерсть различного облика, которую попытались идентифицировать.

Образец 1 представляет собой темно-серый волосяной колтун, изъятый из отдельного обломка обмазки. Колтун образуют более чем 40 фрагментов разной длины и толщины (рис. 4а).

Образец 2 выглядит как прядка волос светло- и темно-коричневого цвета, изъятая из отдельного обломка обмазки. Прядка состоит из восьми длинных фрагментов волос средней толщины.

Образцы 3–5 извлечены из крупного (10 × 5 см) и плотного обломка обмазки. Образец 3 представ-

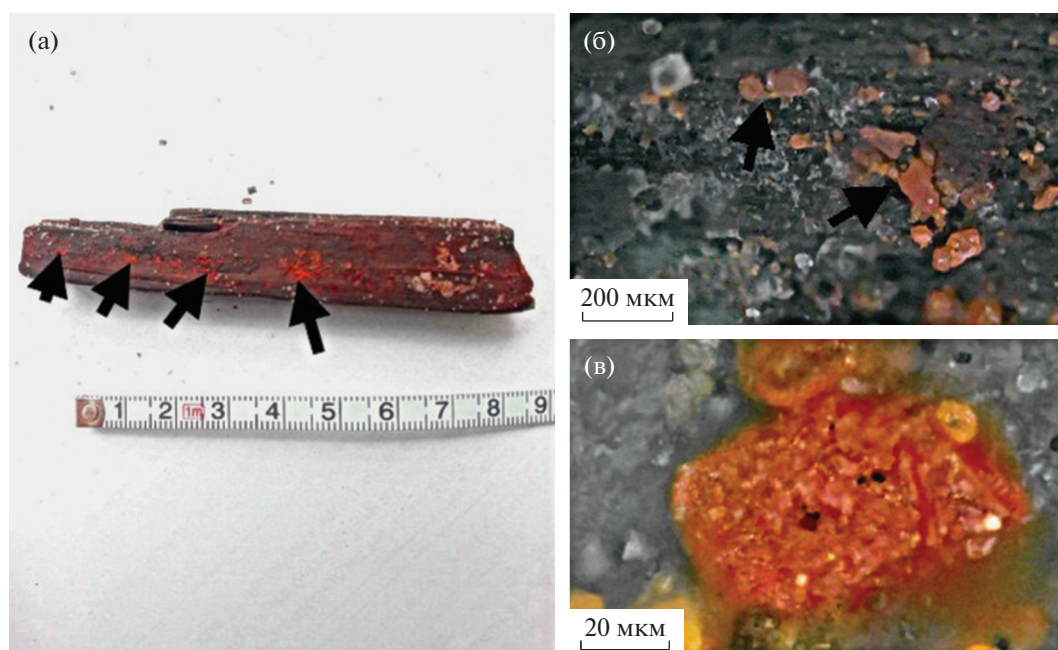


Рис. 2. Остатки красного вещества на наружной поверхности доски бортовой обшивки: а, б — макрофотография, в — кристалл пигмента — увеличенное оптическое изображение в отраженном свете.

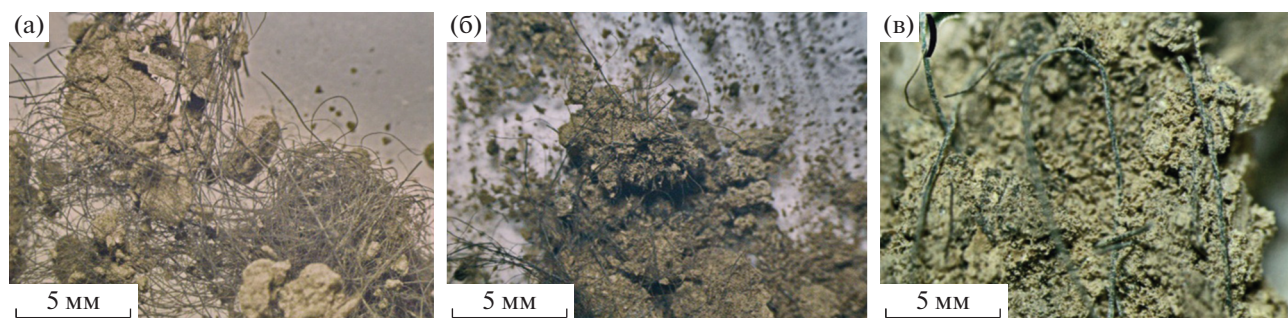


Рис. 3. Внешний вид образцов обмазки с очесами: а, в — светлая обмазка, б — темная обмазка.

ляет собой пять фрагментов прямых черных волос средней толщины, образец 4 — восемь фрагментов остевых волос и более 50 фрагментов пуховых волос, образец 5 — фрагмент белого пера. Этот же обломок обмазки помимо волос и пера содержал кусочки кожи с остатками шерсти размерами до 2×2 см (рис. 5а), идентифицировать видовую принадлежность которых не удалось ввиду их плохой сохранности.

Для изучения в световых микроскопах изготовлено 15 препаратов, из них для изучения с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) отобраны слабо деформированные фрагменты волос с сохранившейся кутикулой: из образца 1 — пять фрагментов, из образца 2 — четыре фрагмента, из образца 3 — два фрагмента, из образца 4 — четыре фрагмента, из образца 5 — один фрагмент. Методические приемы изучения мик-

роструктуры волос хорошо известны [5]. Тотальные препараты волос помогают определять окраску волос, степень и характер их пигментации, развитие внутренних структур. Светооптическая микроскопия позволяет уловить тонкие детали строения слоев волоса, а РЭМ — понять и сравнить внутреннюю архитектуру этих структур у разных видов.

Методика световой микроскопии и РЭМ волос подробно описана в [6–9]. Тотальные препараты выбранных фрагментов остевых волос, отмытых в шампуне и спиртах повышающейся концентрации (от 30 до 100%), помещали на предметные стекла, закрывали покровным стеклом и изучали светооптическими микроскопами “Ампливал” (VEB Carl Zeiss, Jena), а также Leica DM-R с цифровой видеокамерой JVC 3CCD с использованием окуляра $\times 10$ и объектива $\times 10$. Мик-

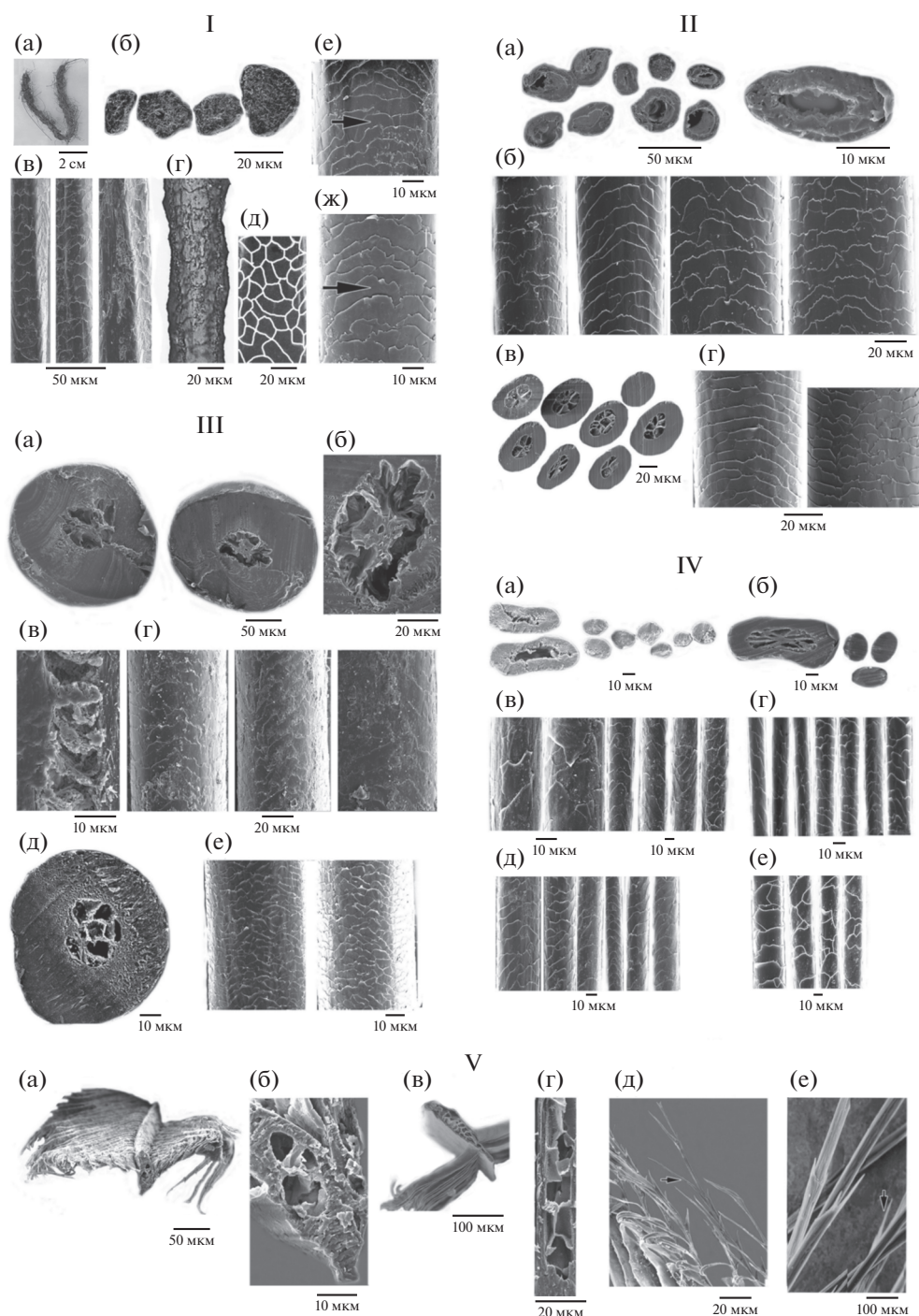


Рис. 4. Внешний вид и микроструктура фрагментов волос (I–IV) и пера (V) из обломка в световой микроскопии (Ia) и РЭМ (I–IV). I – “очес” (а) и его волосы (б–г, е), кутикула волос домашней овцы (д, прорисовка) и мумии якутской лошади (ж); в – поперечные сечения волос. II – “косичка” (а, б) и волосы спины андалузской лошади (в, г). Поперечные сечения волос (а, в). Кутикула вдоль по стержню от основания к гранне (слева направо) (б, г). III – волосы из глиняной обломки (а–в) и хвоста ахалтекинской (д) и орловской рысистый (е) лошадей. Поперечные сечения волос (а, б, д). Пролонгированное сечение волоса (в). Кутикула (г, е). IV – волосы из глиняной обломки (а, в, д) и волос грубошерстной домашней козы (б, г, е, прорисовка). Поперечные сечения волос (а, б). Кутикула пуховых волос (б, г). V – перья из глиняной обломки (а–д), серого журавля (в) и камышницы болотной (е). Поперечные сечения бородки пера (а–в). Пролонгированное сечение бородки пера (г). Узлы и выросты кутикулы на бордочках (д, е).

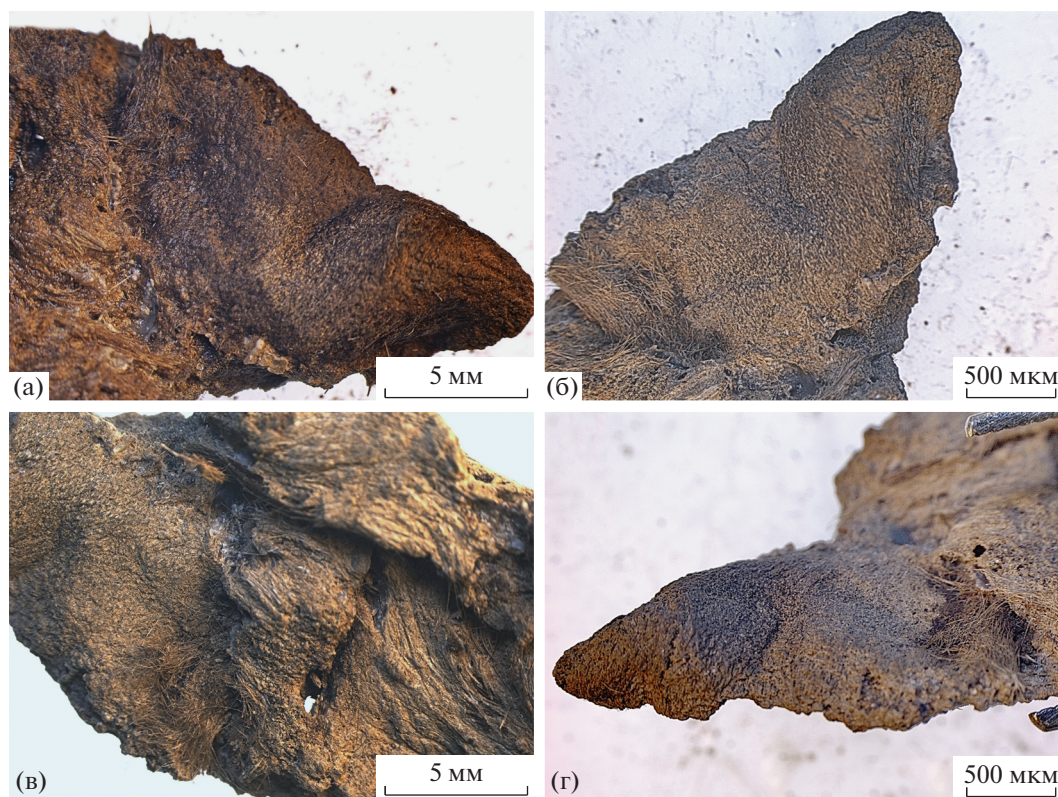


Рис. 5. Увеличенное оптическое изображение частей фрагмента кожи млекопитающего, извлеченного из обмазки, выполненное в режиме на отражение: а — окончание фрагмента (вид справа), б — вид большей половины фрагмента (вид справа), в — центральная часть фрагмента, г — окончание фрагмента (вид слева).

рофотографии дали представление о степени дифференциации шерсти. Электронные изображения получали с использованием стандартных методов исследования объектов на растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMN (TESCAN) с катодом Шоттки. По методике РЭМ фрагменты волос промывали и обезжиривали в шампуне, затем отмывали в дистиллированной воде и обезжиривали в спиртах возрастающей концентрации (от 30 до 100%) и ацетоне, сушили в критической точке на приборе Hitachi Critical Point Dryer HCP-1. Продольные и поперечные сечения нарезали острым лезвием и закрепляли на предметных столиках прозрачным лаком для ногтей. Образцы напыляли золотом на установке S-150A Sputter Coater (Edwards), затем выполняли РЭМ-фотографирование при ускоряющем напряжении 15 кВ. Полученные РЭМ-изображения компоновали в программном обеспечении (ПО) Adobe Photoshop 11. Некоторые абсолютные измерения выполнены в ПО TESCAN ATLAS и ImageJ [10]. Для сравнения тестируемых и эталонных волос вычислили ряд относительных морфометрических показателей: D/d — отношение максимального и минимального диаметров поперечного сечения волоса в наиболее расширенной его части, s/S — отношение площади сердцевинки к площади

поперечного сечения волоса, в процентах, H — высота чешуйки кутикулы вдоль стержня волоса, в микронах. Статистическую обработку морфометрических данных не проводили из-за малочисленности выборки.

Для сравнительного анализа применяли базы данных по волосам млекопитающих [6–9] и перьев птиц [11], а также иную справочную литературу [12–15].

Оптические исследования образцов обмазок и вещества с внешней поверхности корпуса выполнены на оптическом стереомикроскопе Olympus SZX7 Leica DFC420C с диапазоном увеличения $\times 8$ –56 и рабочим расстоянием до 90 мм.

Исследования минеральной составляющей образцов обмазок и вещества с наружной поверхности корпуса выполнены методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$) в диапазоне сканирования 2θ 3° – 70° с шагом 0.02° согласно хорошо зарекомендовавшей себя методике, описанной в [16]. Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ Miniflex Guidance, PDXL-2, Match и актуальных баз данных ICDD и ICSD. Количественный анализ по методу Ритвельда проведен в программе

Jana2006. Полученные соотношения минеральных фаз приведены к 100%.

Затем были исследованы образцы покрытия с наружной поверхности корпуса корабля, представляющие собой порошкообразное вещество в виде частиц красного цвета (рис. 2) с включениями светлых частиц (рис. 6а). Для определения его минерального состава выполнены элементный анализ методом РЭМ/ЭРМ (энергодисперсионный рентгеновский микроанализ) и РФА в двух видах: микропробы на синхротронном источнике и интегральный от большого объема образца — на лабораторном дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Для изучения органических компонентов образцов внешнего и внутреннего покрытий использовали метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

При изучении образца наружного покрытия корпуса методом РФА на станции “РСА/Белок” на базе Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” [17] использовалось монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.79 \text{ \AA}$ и поперечным размером пучка $400 \times 400 \text{ мкм}$. Съемку дифракционных картин проводили в геометрии пропускания с помощью двумерного детектора Rayonix SX-165. Полученные двумерные дифрактограммы приводили к стандартному виду зависимости интенсивности от угла рассеяния в ПО Dionis. Определение качественного и количественного фазового состава проводили с использованием порошковой базы данных PDF-4+ на основе метода корундовых чисел [18]. Содержание распознанных минеральных фаз приводили к 100%.

Картирование распределения химических элементов в образце вещества с наружной поверхности корпуса выполнено на рентгенофлуоресцентном спектрометре Bruker M4 Tornado с родиевой трубкой и фокусирующими рентгеновскими линзами Кумахова, формирующими рентгеновский пучок диаметром 20 мкм. Ускоряющее напряжение на трубке при исследовании составляло 50 кВ, ток 300 мкА. Объем спектрометра вакуумировался до 20 мбар для улучшения сигнала от элементов начиная с Na. Шаг сканирования при исследовании вещества — 25 мкм, время накопления сигнала в каждой точке — 85 мс.

Для проверки наличия органических соединений в образцах плетеного жгута и обмазок использовали метод газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Образцы 2 ч высушивали при температуре 105°C, предварительно механически отделив плетеное волокно, затем заливали по 25 мл смесью Фолча и экстрагировали в течение 2 ч в ультразвуковой ванне при 40°C. Полученные экстракты центрифугировали, упаривали досуха и растворяли в минимальном объеме

(100 мкл) гексана. ГХ-МС-исследования выполнены на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890A и масс-селективном детекторе Agilent Technologies 5979C при следующих условиях: капиллярная колонка HP 5.30 м $\times$ 0.25 мм, толщина пленки фазы 0.25 мкм, температура инжектора 250°C, температура интерфейса масс-спектрометра 280°C, начальная температура колонки термостата 80°C (1 мин), нагрев со скоростью 4°C/мин до 280°C, выдерживание происходило при конечной температуре 15 мин. Идентификацию жирных и смоляных кислот и их эфиров проводили по имеющимся стандартам, остальные соединения идентифицировали только по базе NIST 17 с учетом их максимального коэффициента совпадения.

Образцы вещества обмазки с наружной поверхности корпуса из-за иного состава смеси на первом этапе проходили немного другую процедуру дериватизации-метилирования изучаемого образца. Для этого 50 мг вещества было залито 400 мкл смеси Фолча, 3 ч экстрагировалось в ультразвуковой ванне, сливался супернатант и упаривался досуха. К остатку добавлялось 300 мкл метанола и несколько капель хлористого ацетила, 3 ч нагрева при 80°C, затем охлаждение и изучение методом ГХ-МС. Температура термостата — 80°C (4 мин), подъем температуры — 5°/мин до 280°C (выдержка при конечной температуре 20 мин). Температура интерфейса 280°C. Объем пробы составил 1 мкл, проба вводилась без деления потока, газ-носитель — гелий. Масс-спектрометрический детектор работал в режиме по полному ионному току в интервале 50–800 m/z .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования образцов из внутренней части корпуса

При оптическом исследовании в образце желтой обмазки помимо фрагментов волосяных жгутов или колтунов (рис. 41а) найдено множество фрагментов волос — волосяной очес (рис. 3).

Образец 1. Колтун или косицу (рис. 41а) составляют фрагменты (длиной до 15 мм) темных волос нескольких категорий: прямые толстые (до 74.4 мкм) черные остевые волосы, слабо извитые остевые темные волосы средней толщины (до 27.4 мкм) и тонкие (до 22 мкм) волнистые темно-серые пуховые волоски. Для всех волос характерна неправильная трех-, четырех- и пятиугольная форма поперечника стержня и продольные извитые грани, т.е. эти волосы сильно деформированы в результате механического воздействия (рис. 41б, 4в, 4г) и лишены сердцевины (рис. 41б).

В тонких волосах (толщиной $23.7 \pm 3.7 \text{ мкм}$, $n = 3$) (рис. 41б) соотношение диаметров поперечника стержня D/d изменяется от 1.2 до 1.3, что

аналогично таковому у волос сходной толщины у домашних овец. Орнамент (паттерн) кутикулы волос образца 1 (рис. 4Iв, 4г) похож на орнамент кутикулы домашней овцы (рис. 4Id). Чешуйки кутикулы имеют конфигурацию неправильных многоугольников с закругленными краями. Высота чешуек кутикулы вдоль стержня изучаемых волос составляет 16.6 ± 2.6 мкм, а у волос домашней овцы — 17.2 ± 0.9 мкм [19].

У толстых волос (толщина 54.8 ± 13.1 мкм, $n = 3$) соотношение D/d составляет 1.4–1.6, что обычно для волос домашней лошади [9]. Орнамент кутикулы также сходен с таковым у домашней лошади (рис. 4Iе, 4ж). Кутикула кольцевидная (одна чешуйка полностью оборачивает стержень), но имеются вставочные чешуйки арочной формы (рис. 4Iе, 4ж, стрелки). Высота чешуек кутикулы вдоль стержня волос образца 1 составляет 11.5 ± 0.7 мкм, а у волос лошади — 11.7 ± 2.0 мкм. Вероятно, этот колтун свалян из тонких волос домашней овцы с примесью толстых волос с хвоста или ног домашней лошади.

Образец 2. Прядка преимущественно состоит из относительно длинных (14–20 мм) прямых или слабо изогнутых фрагментов волос коричневого цвета небольшой толщины (31.9–41.6 мкм), максимальная толщина достигает 81.3 мкм. Конфигурация поперечников волос меняется от округлой $D/d = 1.1$ до овальной ($D/d = 1.6$) (рис. 4IIа). Сердцевина хорошо развита в середине стержня крупных волос ($s/S = 33$ –47%), но отсутствует в их основаниях (толщиной 22–23 мкм). Орнамент кутикулы меняется по стержню толстого волоса (рис. 4IIб), особенно он специфичен в области перед расширением стержня выше основания (рис. 4II, второй снимок слева): здесь крупные чешуйки с закругленным арочным краем располагаются в один ряд, образуя кольцевидную кутикулу (одна чешуйка высотой 11.6–12.5 мкм полностью оборачивает стержень). Выше по стержню этот орнамент сменяется на полукольцевидный со вставочными чешуйками (высотой 18.1–24.7 мкм), многие из которых имеют треугольный апикальный выступ, а также сильно изрезанный апикальный край. В гранне (наиболее широкой части) высота чешуй достигает 18.1 мкм.

Указанные выше характеристики демонстрируют очевидную дифференциацию волос на остевые и пуховые, причем первые — с хорошо развитой сердцевинной, а вторые — без нее. Для сравнения приведем данные о волосах спины домашней лошади андалузской породы (рис. 4IIв, 4г): дифференциация ее волосяного покрова такая же, как у волос образца 2. Остевые волосы достигают толщины 81.6 мкм. Крупные ости имеют овальную конфигурацию ($D/d = 1.4$) и хорошо развитую сердцевину (28–32%). Орнамент кутикулы вполне сходен с орнаментом волос образца 2.

В области кольцевидной кутикулы высота чешуй составляет 12.4–13.6 мкм, а в гранне — до 14.6 мкм. Последнее подтверждает гипотезу, что у древних лошадей кутикула была выше, толще, грубее и прочнее [9]. Размерные характеристики волос образца 2, наличие сердцевины и орнамент кутикулы позволяют считать, что они происходят со спины или другого участка туловища лошади.

Образец 3. Длина фрагментов толстых прямых черных волос достигает 45 мм. Толщина первого фрагмента — 209.3, второго — 187.8 мкм. Поперечники имеют округлую форму (рис. 4IIIа), для обоих фрагментов отношение D/d (большого диаметра к меньшему) составляет 1.1. Сердцевина развита очень слабо (рис. 4IIIа–4IIIв), занимает лишь 9 и 10% соответственно. Высота чешуек кутикулы колеблется от 8.5 до 11.7 мкм. Конфигурация чешуек отличается треугольными выростами апикального края, иногда они расположены под углом к поперечной оси стержня волоса (рис. 4IIIг).

Указанные характеристики волос образца 3 сходны с волосами хвоста лошади [9]. В качестве эталона принят волос хвоста взрослого самца домашней лошади ахалтекинской породы (рис. 4IIId, 4IIJe): толщина округлых поперечников волос ($D/d = 1.0$ –1.1) достигает 200 мкм, сердцевина занимает до 8–11% площади поперечного среза, высота чешуек кутикулы — 9.2–13.8 мкм. Орнамент кутикулы и конфигурация чешуек сходны с волосами образца 3, но высота чешуек меньше (от 8.5 до 13.4 мкм), что подтверждает гипотезу об уменьшении чешуек у современных пород лошадей по сравнению с древними породами или межпородные различия [9]. Фрагменты образца 3 определены как волосы из хвоста лошади.

Образец 4. Средствами РЭМ изучены поперечные срезы остевых и пуховых волос, а также орнамент кутикулы. Сердцевина остевых волос образца 4 разрушена, сохранилась лишь узкая полость сердцевинного канала, занимающая треть толщины стержня. У пуховых волос сердцевина отсутствует. Поперечник острого волоса имеет овальную конфигурацию и неглубокую бороздку (рис. 4IVа) и сходен с таковым у домашней козы грубошерстной породы (рис. 4IVб). Отношение $D/d = 2.7$ и 2.8 соответственно. Толщина остевых волос — 64.1, а пуховых — 18 мкм, что сопоставимо с толщиной пуховых волос у коз, но немного меньше, чем у изученной нами домашней козы — 84.3 и 23.4 мкм соответственно. Орнамент некольцевидной кутикулы остевых и пуховых волос образца 4 (рис. 4IVв, 4IVд) сходен с таковым у домашней козы грубошерстной породы (рис. 4IVг, 4IVе). Чешуйки крупные, грубые, с обломанным или овальным дистальным краем, вытянутые по стержню. Их высота значительно различается: у изучаемых волос — от 18.9 до 22.4 мкм, у “эталон-

Таблица 1. Фазовый состав образцов обмазок по данным РФА

Фаза	Темная обмазка 1	Светлая обмазка 1
Кварц SiO_2	58(3)%	63(4)%
Слюдистые минералы (мусковит, формула не постоянна) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$	13(2)%	12(3)%
Кальцит CaCO_3	8(1)%	6(2)%
Полевые шпаты (альбит–анортит, формула не постоянна) $\text{Na}(\text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	9(2)%	10(2)%
Полевые шпаты (микроклин–санидин, формула не постоянна) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	3(2)%	2(2)%
Галит (природная соль) NaCl	4(1)%	3(1)%
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3(2)%	2(2)%
Глинистые минералы (цеолиты, формула не постоянна) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2(1)%	2(1)%

Примечание. В скобках указана погрешность измерения.

ной” козы — от 20.1 до 23.3 мкм. Имеются немногочисленные вставочные чешуйки.

Судя по приведенным характеристикам, волосы образца 4 принадлежали грубошерстной домашней козе, в изученном обломке обмазки ее пух составляет основную долю волос. Количественное соотношение волос в обломке обмазки установить не удалось, поскольку пуховые волосы сбиты в колтуны и не поддаются точному подсчету.

Образец 5. Так как этот фрагмент пера не относится к покровным перьям, его идентификация вызвала затруднения. Вместе с тем поперечный срез бородки первого порядка (хорошо развитые гребни, характерная каплевидная форма) и структура двурядного сердцевинного тяжа (рис. 4Va, 4Vб, 4Vг) вполне сходны с таковыми у покровного пера рецетных журавлиных (*Grui-formes*), в данном случае — серого журавля *Grus grus* (рис. 4Vв). Кроме того, бородки второго порядка (бородочки) имеют характерную особенность: один из двух выростов узла бородки гораздо длиннее второго выроста (рис. 4Vд, стрелка). Эта конфигурация характерна для узлов бородок второго порядка покровных перьев журавлей, например у камышницы болотной *Gallinula chloropus* (рис. 4Ve, стрелка). С высокой вероятностью перо образца 5 следует идентифицировать с журавлем.

Методом РФА проведен структурный анализ и определены основные кристаллические фазы в составе образцов темной и светлой обмазок (табл. 1).

В результате установлено, что в обоих образцах самые интенсивные пики соответствуют кварцу (58–63%) как основному минеральному компоненту, также присутствуют кальций–натриевые (9–10%) и калиевые (2–3%) полевые шпаты, кальцит (6–8%) и глинистые минералы группы цеолитов (2%). К интересным особенностям можно отнести наличие в составе образцов мусковита (12–13%) и гипса (2–3%). Так как изучаемые обломки обмазок извлечены из моря, это объясняет присутствие в их составе минерала галита (каменная соль) в следовых количествах. Важно отметить, что оба образца имеют не только качественно идентичный минералогический состав, но и совпадающие в пределах погрешности количественные соотношения кристаллических фаз. Это свидетельствует, что для изготовления обеих обмазок использовалось глиняное сырье из одного или близкорасположенных источников.

Установлено, что изученные образцы обмазок содержат не только кристаллические, но и аморфные, а также плохо кристаллизованные фазы, что позволяет предположить присутствие органических составляющих. Так как последние могли повлиять на цвет обмазки, выполнено хроматографическое исследование двух пар образцов светлой и темной обмазок из разных частей корпуса методом ГХ–МС.

Таким образом, в составе экстрактов образца “обмазка светлая 1” и волосяных фрагментов (очеса и жгута) найдены пимаровая и дегидроабитиновые кислоты, дегидроабетиламин и метилабитинат (табл. 2), которые относятся к смоляным кислотам и их производным [20].

В образце “обмазка темная 1” найдены производные миристиновой (тетрадекановой) кислоты в относительно больших количествах, а также других жирных кислот (табл. 2), что указывает на животное происхождение жира. Соотношение метиловых эфиров гексадекановой (пальмитиновой) кислоты к стеариновой кислоте (P/S) в пересчете на чистые кислоты составляет величину 1.8, что соответствует свиному жиру.

В контрольных навесках (образцы “обмазка светлая 2” и “обмазка темная 2”) (табл. 2) найдены компоненты смолы хвойных деревьев: 18-норабитан, метилдегидроабитат, метилабитат, абитиновая кислота, дегидроабитиновая кислота, 7-оксидегидроабитиновая кислота. В составе экстрактов (кроме образца “обмазка светлая 2”) помимо компонентов смолы найдены жирные кислоты — стеариновая и пальмитиновая, что свидетельствует о присутствии животного жира. Соотношение пальмитиновой кислоты к

Таблица 2. Результаты идентификации некоторых соединений (%) в экстрактах смеси Фолча вещества с внутренних образцов и жгута корабельной обшивки и шпангоутов (по данным ГХ/МС)

Соединение	Уплотнительный жгут	Светлая обмазка 1	Светлая обмазка 2	Темная обмазка 1	Темная обмазка 2
Пимаровая кислота	5.55	6.86			5.1
Изо-пимаровая кислота		2.49			
МЭ тетрадекановой кислоты				6.41	
МЭ 7-пальмитоолеиновой кислоты				7.01	
МЭ пальмитиновой кислоты				34.18	4.1
9-олеиновой кислоты (Z)-, МЭ				6.19	
Стеариновая кислота, МЭ				17.0	2.9
МЭ тетракозановой кислоты				9.44	
МЭ гексакозановой кислоты				7.29	
Абиетиновая кислота		3.27			
МЭ абиетиновой кислоты		4.13			
Дегидро абиетиновая кислота	3.20		7.5		4.4
7-оксодегидро абиетиновая кислота, МЭ					2.5
Дегидроабетиламин		2.54	7.9		
Метилдегидро абиетат			12.8		18.3

Примечание. МЭ – метиловый эфир.

стеариновой в пробах в пересчете на чистые кислоты составляет более 2, что указывает на свиной жир.

Исследования образцов с наружной поверхности корпуса

В ходе исследований минеральной составляющей вещества, найденного на наружной поверхности корпуса корабля (рис. 2), для проверки его однородности была построена карта распределения химических элементов в отобранном образце (50 мг) на лабораторном РФА-спектрометре Bruker (рис. 6а). Затем методом рентгеновской порошковой дифракции с применением монохроматического излучения на станции “РСА/Белок” Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” исследовали отдельные кристаллы оранжево-красного цвета и получили их дифрактограмму (рис. 6б), далее методом порошковой дифрактометрии на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 выполнили РФА более крупной навески (50 мг). Результаты измерений приведены в табл. 3.

В изученном образце выявлена высокая доля реалгара, а также полевые шпаты с примесью кварца.

Кроме того, методом ГХ-МС изучена органическая составляющая образца вещества. На хроматограмме метилированного экстракта образца идентифицированы характерные соединения-маркеры (табл. 4).

В результате исследования (табл. 4) установлено, что в составе изучаемого образца вещества с наружной поверхности корпуса присутствуют жирные кислоты, составляющие основу пчелиного воска (пальмитиновая, стеариновая, мелиссиновая, монтановая кислоты), а также смоляная кислота смолы хвойных деревьев – дегидроабиетиновая кислота

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты структурных анализов вещества с наружной поверхности корпуса идентифицировали его как моносulfид мышьяка – реалгар (химическая формула AsS), а результаты хроматографического анализа показали, что он был нанесен на доски бортовой обшивки в составе смеси с воском и смолой.

Таблица 3. Фазовый состав вещества с наружной поверхности корпуса

Фаза	Содержание, %
Реалгар AsS	79(3)
Кварц SiO ₂	9(3)
Анортит-альбит (формула не постоянна) Ca(Na)[AlSi ₃ O ₈]	6(2)
Микроклин K[AlSi ₃ O ₈]	4(2)
Каолинит Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	2(2)

Примечание. В скобках указана погрешность измерения.

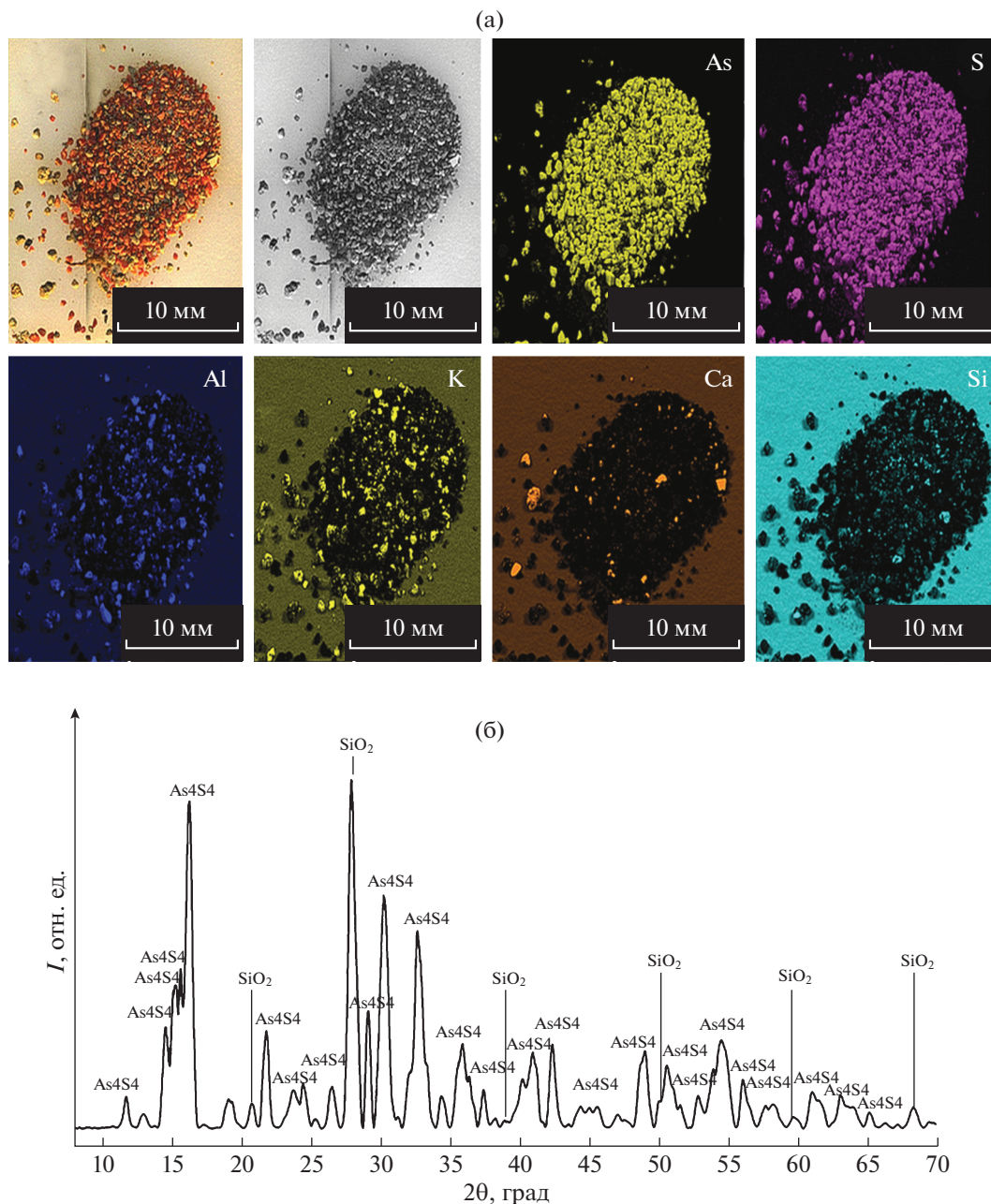


Рис. 6. Карта распределения химических элементов в образце вещества с наружной поверхности корпуса по данным РФА (а) и дифрактограмма красного кристалла вещества, полученная в результате РФА на установке “РСА/Белок” “КИСИ-Курчатов” НИЦ КИ (б).

Древние авторы упоминают, что этот минеральный пигмент в измельченном виде использовали для окрашивания каменных и деревянных поверхностей, в качестве связующего в краске применяя пчелиный воск, а иногда добавляя дитерпеноидную смолу из семейства *Pinaceae*. Ссылаясь на предшественников, Вегетий сообщает о практике пропитки судовой обшивки большими объемами воска, смолы и вара, а также о нанесении на нее различных покрытий с воском [21].

Плиний Старший упоминает, что покрытие, полученное при смешивании минеральных красителей с воском и смолой, “никогда не будет портиться от солнца, ветра и соленой воды” [22], поэтому эллинистические и римские корабли часто окрашивали подобной смесью с добавлением гематита или соединений свинца [23]. Применение реалгара, придающего покрытию биоцидные свойства, отмечено в Восточном Средиземноморье, в частности в Египте [24]. Такое покрытие

Таблица 4. Результаты идентификации соединений в составе вещества с наружной поверхности корпуса после дериватизации метанолом (по данным ГХ/МС)

Наименование соединения	Относительное содержание, %
МЭ пальмитиновой кислоты	9.42
МЭ стеариновой кислоты	2.67
МЭ замещенной 1-фенантрацен-карбоновой кислоты	15.97
МЭ дегидроабетиновой кислоты	18.21
МЭ тетракозановой кислоты	17.13
МЭ гексакозановой кислоты	7.55
МЭ эйкозановой кислоты	2.50
МЭ октакозановой кислоты	7.34
МЭ триакозановой (мелиссовой) кислоты	9.74
МЭ дотриакозановой кислоты	9.44

Примечание. МЭ – метиловый эфир.

благодаря высокому содержанию серы в реальгаре не только замедляло обрастание судовых корпусов морскими моллюсками, но и предотвращало повреждение дерева корабельными червями *Teredo navalis*. Витрувий упоминает, что лучший аурипигмент (он же реальгар) в I в. до н.э. добывали в Понтийском царстве, на черноморском побережье Малой Азии [25].

В результате комплексного исследования образцов из внутренней части корпуса установлено, что вся поверхность бортовой обшивки и шпангоутов была изнутри обмазана композитными глиняно-волоконными покрытиями (рис. 1б–1г). На досках бортовой обшивки эти покрытия были нанесены поверх просмоленных волосяных жгутов, прикрывавших швы между досками. Присутствие смолы во всех изученных обломках обмазки (табл. 2) объясняется ее длительным контактом с просмоленным корпусом, жгутами и волокнами из очесов.

Весьма вероятно, что дополнительная функция обмазки состояла в предотвращении пожаров на кораблях – случайных или в результате обстрела зажигательными снарядами. Витрувий сообщает об огнестойкой смеси из глины (*argilla*) и волос (*capillus*), которую применяли при строительстве бань, и рекомендует использовать ее как огнезащитное покрытие для деревянного щита (*testudo*) над стенобитным тараном [25]. Вегеций также называет “глину, сбитую с волосом” огнестойким материалом [21]. Учитывая явную принадлежность найденного в Фанагории корабля к военному флоту, огнезащитная функция его композитного покрытия вполне логична. Цеолиты, найденные в изученных обломках обмазки (табл. 1),

в современных технологических процессах применяются в режиме многократной термической регенерации в диапазоне 350–4000°C, что позволяет отнести их к термостойким глинам [26].

Наиболее вероятным объяснением наличия животных жиров в некоторых образцах обмазки является содержание в них мелких фрагментов кожи животных (рис. 5). Судя по большому видовому разнообразию идентифицированных волос, при изготовлении обмазки использовали любой подходящий материал, в том числе шерсть с фрагментами кожи и мелкими обломками костей. Отметим, что все эти компоненты содержатся не только в приповерхностном слое обмазки, но и неравномерно по всей ее толщине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения материалов с военного судна I в. до н.э. из порта Фанагории установлено следующее. Швы между поясами бортовой обшивки с внутренней стороны корпуса были проложены просмоленными шерстяными жгутами. Поверх этих жгутов на поверхность досок бортовой обшивки были нанесены композитные обмазки на основе глины с добавлением волос различных животных и перьев. Являясь кератиновыми структурами, волосы не только связывали глину, но и придавали ей прочность, поскольку устойчивы к воздействиям внешней среды и почти не подвержены мацерации. Учитывая сообщения древних авторов об использовании армированных глиняных обмазок для огнезащиты сооружений и присутствие в составе изученных нами обмазок термоустойчивых глинистых минералов цеолитов, полагаем, что они выполняли сразу несколько важных для военного корабля функций – надежно фиксировали просмоленные жгуты в швах между поясами бортовой обшивки, гидроизолировали доски обшивки и шпангоуты, а также препятствовали их возгоранию. Наружная поверхность корпуса корабля была покрыта смесью биоцидного серосодержащего оранжево-красного красителя реальгара с воском и смолами хвойных деревьев. Функции этого покрытия состояли в предотвращении обрастания обшивки корабля морскими моллюсками и улучшении гидроизоляции корпуса.

Комплекс естественно-научных методов, использованных для изучения образцов судовых покрытий из Фанагории, убедительно подтвердил сообщения древних авторов об античных технологиях гидроизоляции, огне- и биозащиты кораблей. Несомненно, Понтийское царство располагало технологиями и ресурсами, позволявшими десятилетиями поддерживать свой военный флот в исправном состоянии.

Авторы выражают благодарность директору Государственного историко-археологического музея-заповедника “Фанагория” В.Д. Кузнецову за возможность работы с археологическими материалами.

Исследования волос выполнены в рамках госзадания ИПЭЭ РАН ЕГИСУ НИОКТР № 121122200210-0 (О.Ф. Чернова). Остальные исследования выполнены в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pomey P., Poveda P.* // Int. J. Naut. Archaeol. 2019. № 48 (2). P. 416.
<https://doi.org/10.1111/1095-9270.12368>
2. *Zhukovsky M.O., Kuznetsov V.D., Olkhovskiy S.V.* // International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences. 2013. V. XL-5/W2. P. 717.
<https://doi.org/10.5194/isprsarchives-XL-5-W2-717-2013>
3. *Boetto G., Poveda P., Olkhovskiy S.* // Int. J. Naut. Archaeol. 2022. № 51 (1). P. 21.
<https://doi.org/10.1080/10572414.2022.2049165>
4. *Аппиан.* Митридатовы войны. Сирийские дела // Вестник древней истории. 1946. № 4. С. 327.
5. *Соколов В.Е., Скурат Л.Н., Сумина Е.Б., Шабдаш С.А.* // Руководство по изучению кожного покрова млекопитающих. М.: Наука, 1988. С. 280.
6. *Чернова О.Ф.* // Архитектоника волос и ее диагностическое значение. М.: Наука, 2006. С. 78.
7. *Чернова О.Ф., Целикова Т.Н.* // Атлас волос млекопитающих. Тонкая структура остевых волос и игл в сканирующем электронном микроскопе. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. С. 432.
8. *Чернова О.Ф., Перфилова Т.В., Жукова Ф.А. и др.* Атлас микроструктуры волос млекопитающих — объектов судебной экспертизы. М.: ЭКОМ Паблишерз, 2011.
9. *Чернова О.Ф., Перфилова Т.В., Спасская Н.Н. и др.* // Атлас микроструктуры волос лошадей. М.: ЭКОМ Паблишерз, 2011. С. 163.
10. *Abramoff M.D., Magelhaes P.J., Ram S.J.* // Biophotonics International. 2004. V. 11. № 7. P. 36.
11. *Чернова О.Ф., Перфилова Т.В., Фадеева Е.О., Целикова Т.Н.* // Атлас микроструктуры перьев птиц. М.: Наука, 2009. С. 172.
12. *Кисин М.В.* // Судебно-биологическая экспертиза волос животных. Вып. 2. М.: РФЦСЭ, 2001. С. 175.
13. *Соколов В.Е.* Кожный покров млекопитающих. М.: Наука, 1973. 487 с.
14. *Соколов В.Е., Скурат Л.Н., Степанова Л.В., Шабдаш С.А.* // Руководство по изучению кожного покрова млекопитающих. М.: Наука, 1988. С. 278.
15. *Соколов В.Е., Петрищев Б.И.* // Кожный покров домашних млекопитающих (копытные). М.: РАН, Ин-т проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова, 1997. С. 288.
16. *Антипин А.М., Кварталов В.Б., Светогоров Р.Д. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 484.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119030032>
17. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
18. *Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K.* // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9 (2). P. 169.
<https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>
19. *Яковчик М.С., Энговатова А.В., Орфинская О.В., Чернова О.Ф.* // Археология: история и перспективы. 9-я межрегиональная конференция. Ярославль, 2020. С. 248.
<https://doi.org/10.25681/IARAS.2020.978-5-91730-000-9>
20. *Комшилов Н.Ф.* // Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. М.: Лесная промышленность, 1965. С. 70.
21. *Флавий Вегеций Ренат.* Краткое изложение военного дела // Вестник древней истории. 1940. № 1. С. 231.
22. *Плиний Старший.* Естествознание. Об искусстве. М.: Изд-во, 1994. 939 с.
23. *Giachi G., Modugno F., Pallecchi P., Ribecchini E.* // Archaeometry. 2003. № 45. P. 649.
<https://doi.org/10.1046/j.1475-4754.2003.00135>
24. *Stieglitz R. R.* // Bulletin of the American Schools of Oriental Research. 2004. V. 336. № 1. P. 31.
25. *Витрувий.* Десять книг об архитектуре. М.: Изд-во, 2005. 320 с.
26. *Камалова М.Б.* // Universum: технические науки. 2022. № 9 (102).