

Литература

Кулькова М.А., Сапелко Т.В., Лудикова А.В., Кузнецов Д.Д., Субетто Д.А., Нестеров Е.М., Гусенцова Т.М., Сорокин П.Е. Палеогеография и археология стоянок неолита – раннего металла в устье реки Охты (г. Санкт-Петербург) // Изв. Российского географического общества. 2010. 142(6). СПб.: Наука. С. 13–31.

Кулькова М.А., Гусенцова Т.М. Особенности технологии и источники сырья для изготовления глиняной посуды эпохи неолита – раннего металла на поселении Охта 1 в Санкт-Петербурге // Мезолит и неолит Восточной Европы: хронология и культурное взаимодействие. СПб.: ИИМК РАН, 2012. С. 200–206.

Сорокин П.Е., Гусенцова Т.М., Глухов В.О., Екимова А.А., Кулькова М.А., Мокрушин В.П. Некоторые результаты изучения поселения Охта 1 в Санкт-Петербурге. Эпоха неолита – раннего металла // Археологическое наследие Санкт-Петербурга. Вып. 3. СПб. 2009. С. 205–221.

Kulkova M.A., Gusentsova T.M., Nesterov E.M., Sorokin P.E., Sapelko T.V. Chronology of Neolithic – Early Metal Age sites at the Okhta River mouth (Saint Petersburg, Russia) // Radiocarbon. 2014. Vol. 54 (3–4). P. 1049–1063.

Gusentsova T., Kulkova M. The subsistence strategy and paleoenvironment on the Stone Age site Podolye 1 in the southern Ladoga Lake region (Eastern Baltic) // Quaternary International. 2020. Vol. 541. P. 41–51.

А.В. Мандрыкина¹, Е.Ю. Терещенко^{1,2}

A.V. Mandrykina, E.Yu. Tereschenko

¹НацИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, mandrykina_av@mail.ru

²Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

Электронно-микроскопические исследования античной краснолаковой керамики

Electron microscopy study of antique red glazed ceramics (sigillata)

В работе продемонстрировано применение комплекса электронно-микроскопических методов для исследования античной краснолаковой керамики, позволяющего получить локальные и интегральные характеристики состава и структуры изделий. Выявлены основные различия лакового слоя и керамической основы, а также получена дополнительная информация о составе лака, на основании чего сделаны предположения о технологических особенностях изготовления краснолаковой посуды.

A comprehensive electron microscopic study of antique red glazed ceramics was carried out in order to investigate its compositional and structural characteristics. The main differences between the layers of red glazed and the clay base were revealed. Additional information on the lacquer layer composition was found. This data gives rise to assumptions about the technological aspects of the antique red glazed ceramic manufacture.

Уже более ста лет ведутся многочисленные исследования краснолаковой керамики, в результате которых выделены различные производственные центры и разработана подробная хронологическая шкала. Основные группы восточно-средиземноморской керамики выделены пионерами этих работ З. Цаном [Zahn et al., 1904] и К. Кеньоном [Kenyon et al., 1957]. Разработки классификации керамики различных групп и обобщения работ других специалистов представлены в работах [Hayes, 1985; Журавлев, 2010]. Краснолаковая керамика является высококачественной посудой римского времени. С точки зрения археологии,

данный тип изделий представляет собой определенный маркер, указывающий на римское присутствие или торгово-экономические связи с провинциально-римскими центрами. В данном случае использование термина «лак» является условным, фактически слой покрытия красной лаковой керамики ближе к понятию «ангоб».

Целью данной работы является разработка оптимальной методологии электронно-микроскопических исследований лаковой античной керамики для получения интегральных и локальных характеристик, необходимых и достаточных для уточнения атрибуции керамических археологических артефактов такого вида и проведения исследований различных групп объектов.

На первом этапе работы было проведено исследование основного элементного состава лаковых слоев и керамической основы методом растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ) с помощью двухлучевого растрового электронно-ионного микроскопа с фокусированным ионным пучком Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) с системой ЭРМ (EDAX) при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме «естественной среды» (30 Па). Объектами исследования были фрагменты хорошо идентифицированных и описанных изделий красной лаковой керамики различного типа: три основные группы восточной сигиллаты и понтийская сигиллата, найденные на территории Пантикапеи:

– обр. 306 – Восточная сигиллата А, I в. н.э., изготовлен на территории современной Сирии, неподалеку от Антиохии на Оронте.

– обр. 280 – Восточная сигиллата В, I в. н.э. изготовлен на территории современной Турции, город Траллы.

– обр. 456 – Восточная сигиллата С)/Çandarlı ware, вторая половина II – начало III в.н.э., место изготовления: Мастерская Чандарли (античная Питана), неподалеку от Пергама (современная Турция).

– обр. 363 – Понтийская сигиллата, 2-я пол. I – 1-я пол. II в.н.э., место изготовления точно не установлено, в бассейне Черного моря. Возможно, Северо-Западное Причерноморье (территория современной Румынии).

Неровности поверхности являются причиной искажений при определении концентрации элементов, поэтому для осуществления корректного исследования элементного состава керамической основы и лакового слоя были изготовлены поперечные шлифы образцов [Мандрыкина и др., 2018]. Особенностью РЭМ исследований непроводящих образцов является накопление на поверхности статического электрического заряда в высоком вакууме, что искажает получаемые результаты. Во избежание данной проблемы исследования проводились в режиме низкого вакуума (30 Па), при котором происходит снижение накопления статического электрического заряда за счет атмосферы.

Толщина лакового слоя превышает глубину проникновения электронов в образец, поэтому стало возможным проведение ЭРМ лакового слоя на поверхностях фрагментов изделий без учета сигнала от материала керамической основы. Анализ элементного состава керамической основы проводился в центральной области поперечных шлифов фрагментов изделий. Общие особенности изделий были исследованы с помощью картирования распределения элементов, демонстрирующего контраст состава керамической основы и лака.

На втором этапе, для более локального исследования распределения элементов непосредственно в области лакового слоя, использовался метод просвечивающей растровой электронной микроскопии с ЭРМ (ПРЭМ/ЭРМ), что позволило определить композиционные особенности лака и выделить микровключения, присутствующие в его составе. Исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа Osiris (Thermo Fisher Scientific), оснащенного системой ЭРМ Super-X (Bruker), при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Данные РЭМ/ЭРМ анализа состава образцов в приповерхностной зоне и в центре черепка, лаковые поверхности – п1 и п2, основа (центральная область шлифа) – Ц

	280			306			363			456		
	п1	Ц	п2									
C	1.8	1.7	1.7	3.7	4.7	5.3	4.9	1.9	15.5	2.1	2.1	6.8
O	18.5	18.9	17.8	21.5	21.2	19.8	21.2	19.6	16.1	14.6	16.5	14.1
Na	0.4	0.4	0.4	2.3	0.7	2.0	0.4	0.5	0.3	1.2	0.5	1.1
Mg	1.2	2.8	1.3	0.6	2.3	0.7	0.9	1.3	0.7	1.2	2.1	1.1
Al	18.4	12.9	19.0	18.1	8.2	18.3	19.2	11.7	16.5	19.1	9.9	17.9
Si	25.1	27.3	26.0	22.1	24.7	22.5	27.4	36.2	24.7	27.0	28.9	26.1
Si/Al	1.36	2.12	1.37	1.22	3.01	1.23	1.43	3.09	1.50	1.41	2.92	1.46
S	-	-	-	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	-	-	-
Cl	7.2	1.0	6.6	-	0.7	-	0.4	1.8	0.5	-	2.1	0.1
K	4.8	5.8	4.8	13.2	3.7	12.4	6.2	5.3	6.1	12.5	4.1	11.7
Ca	4.6	11.7	4.6	3.7	23.2	3.5	4.7	9.6	4.0	3.2	18.7	2.9
Ti	0.7	0.9	0.6	1.3	0.6	1.3	1.1	0.9	1.0	0.8	1.0	0.8
Fe	17.4	16.7	17.2	13.3	9.9	14.2	13.4	11.2	14.5	18.1	14.0	17.4

Для отработки методики ПРЭМ/ЭРМ исследований был использован фрагмент обр. 363. С помощью двухлучевого растрового электронно-ионного микроскопа с фокусированным ионным пучком Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) была выполнена пробоподготовка для проведения исследований лакового слоя, а именно – с помощью метода фокусированного ионного пучка были изготовлены тонкие пластины (ламели) толщиной менее 50 нм.

В ходе анализа элементного состава лакового слоя и глиняной основы, а также проведения картирования распределения элементов методом РЭМ/ЭРМ были выявлены следующие особенности.

Во всех образцах соотношение содержаний Si и Al в областях лака составляет 1.2–1.4, при этом в составе основы данный параметр составляет 2.1–3.1 (табл.1). Содержания Ca и Mg на 5–20 % ниже в области лакового слоя относительно основы для всех образцов. Концентрация Fe, в свою очередь, в области лака существенно выше в обр. 306, 363 и 456 на 2.2–4.1 % и незначительно увеличивается (на 0.5–0.7 %) в обр. 280. Слои лака обр. 306 и 456 выделяются повышенными содержаниями Na и K. Для лакового слоя обр. 280 характерно высокое, по сравнению с другими образцами, содержание Cl, которое составило 6.6–7.2 %. К особенностям состава лакового слоя обр. 306 можно отнести повышенное содержание Ti относительно основы, а также других образцов.

Анализ РЭМ/ЭРМ карт распределения элементов согласуется с данными элементного состава и демонстрирует ряд особенностей. В качестве примера приведены данные, полученные для обр. 363 (рис. 1). Все образцы характеризуются присутствием частиц с повышенным содержанием Si, что согласуется с данными РЭМ/ЭРМ анализа элементного состава, показывающего повышенное содержание Si в основе относительно лакового слоя, и может быть свидетельством присутствия кварцевого песка, обычно добавляемого в глину основы в качестве отошителя. Для всех образцов характерен контраст распределения Ca: повышенное содержание в зоне основы и значительно пониженное – в областях лака. Надо отметить практически однородное распределение Ca в области основы. Также в области лакового слоя обр. 456, 363 и, частично, 306 были обнаружены контрастные включения с повышенным содержанием Fe, что согласуется с данными элементного состава. Кроме того, в обр. 363 обнаружено включение с высокими содержаниями Ba и S (предположительно,

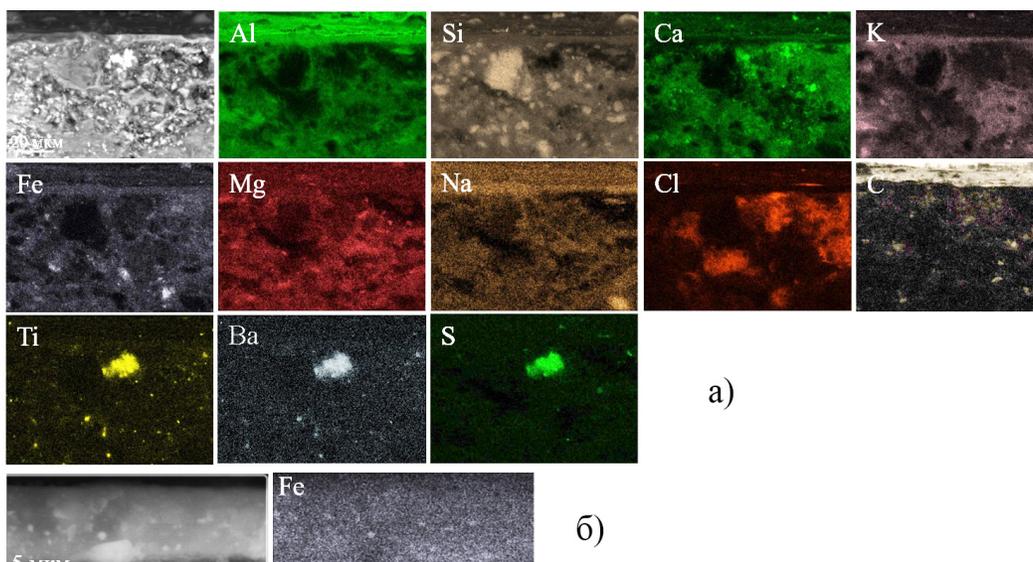


Рис. 1. РЭМ/ЭРМ карты распределения элементов по толщине стенки сосуда для одной из поверхностей образца № 363 в областях (а) лакового слоя и основы (б) лакового слоя при большем увеличении.

барит), а также более мелкие титаносодержащие включения (предположительно, рутил), однако из-за практически полного совпадения в пределах энергетического разрешения детектора основных линий L-серии Ba с линиями K-серии Ti, исключить вклад Ba с экспериментальной карты распределения титана (и наоборот) не представляется возможным (см. рис. 1).

Более локальное исследование лакового слоя методом ПРЭМ/ЭРМ включало картирование распределения элементов (рис. 2), а также элементный анализ в выделенных областях (табл. 2). Полученные карты демонстрируют различные по составу слои: верхний с повышенным содержанием Cl; промежуточный, характеризующийся присутствием большого количества железосодержащих соединений; и слой основы – алюмосиликатной матрицы с различными типами включений. Среди обнаруженных включений особый интерес также представляют частицы с повышенным содержанием Si и пластинчатые Al-Si-K-Fe включения (см. табл. 2). Для уточнения фазового состава Si-содержащих частиц применялся метод электронной дифракции, который путем определения параметров кристаллической структуры, позволил выявить соединение SiO_2 .

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали особую эффективность при исследовании данных многослойных объектов, позволяя локально исследовать элементный состав в областях лака и керамической основы, а также построить карты распределения элементов, демонстрирующих различные по составу области. Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов:

- отличия составов керамической основы и лакового слоя на поверхностях изделий указывают на применение специальных технологий в подготовке мелкодисперсной фракции глины, являющейся основой краснолакового покрытия;
- обнаружен слой железосодержащих соединений, предположительно, охры, применяемой для усиления красного цвета покрытия в условиях восстановительного обжига;
- повышенное содержание K в большинстве образцов и Na – в двух образцах по-

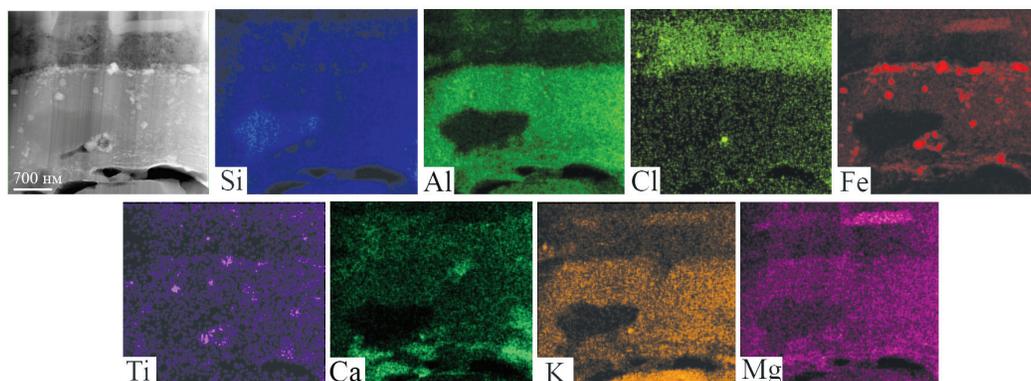


Рис. 2. ПРЭМ/ЭРМ карты распределения элементов, полученные от тонкой пластины лакового слоя.

Таблица 2

Данные ПРЭМ/ЭРМ анализа состава тонкой пластины лакового слоя

	Слой 1	Слой 2	Слой 3	Пластинчатое включение	Железосодержащая частица	Кремниевое включение
Si	33.1	13.0	21.6	27.4	6.4	50.0
Al	5.2	10.3	19.0	13.4	7.0	<0.5
K	1.0	1.5	3.8	5.4	-	-
Ca	5.5	1.3	2.2	0.6	-	-
Fe	3.9	32.4	4.8	3.1	49.7	-
Na	-	1	1.5	0.8	-	-
Mg	1.1	1.4	1.9	-	1.2	<0.5
Cl	4.3	0.7	-	-	-	-
O	45.8	38.4	45.2	49.3	32.6	49.8
Ti	-	-	-	-	3.1	-

звояет сделать предположение о применении поташа (карбоната калия) и соды для повышения пластичности и улучшения адгезии лакового слоя.

Литература

Журавлев Д.В. Краснолаковая керамика Юго-Западного Крыма первых веков н.э. (по материалам позднескифских некрополей Бельбекской долины). 2010. МАИЭТ. Supplementum 9. Симферополь.

Мандрыкина А.В., Хмеленин Д.Н., Колобылина Н.Н., Васильев А.Л., Смекалова Т.Н., Федосеев Н.Ф., Терещенко Е.Ю., Алексеева О.А., Яцишина Е.Б. Исследования античной крымской керамики методами электронной микроскопии // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 832–841.

Kenyon K.M. *Pottery: Hellenistic and Later* // Crowfoot J.W., Crowfoot G.M., Kenyon K.M. The Objects from Samaria, Samaria-Sebaste vol. III, London. 1957.

Hayes J.W. *Sigillate Orientali* // *Ceramica fine Romana nel Bacino Mediterraneo (tardo ellenismo e primo impero)*, Atlante delle forme ceramiche II, Enciclopedia dell'arte antica, classica e orientale, Roma. 1985. P. 51–96.

Zahn R. «Tongeschirr» in Priene, Ergebnisse der Ausgrabungen und Untersuchungen in der Jahren 1895-1898 / eds. T. Wiegand, H. Schrader. 1904. P. 394–468.