

Методология комплексных исследований минеральных многофазных исторических материалов*

Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, А.Л. Васильев, В.К. Кварталов, А.В. Мандрыкина,
П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, А.Ю. Лобода, С.Ю. Монахов, Д.В. Журавлев,
Э.А. Хайрединова, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина

Применение методов современного материаловедения к объектам культурного наследия позволяет получить принципиально новую информацию об исторических материалах, необходимую для решения как фундаментальных задач истории и археологии, так и прикладных вопросов сохранения памятников культуры и истории.

Предложен комплексный подход к мультимасштабным исследованиям керамических исторических материалов, основанный на сочетании интегральных и локальных физико-химических структурных методов материаловедения и разработанный для изучения тарной античной керамики. Получаемая совокупность макро- и микропоказателей (размеры и количественное содержание включений и пор, минералогический и элементный состав естественных и искусственных примесей и т. д.) позволяет выявлять параметры, свойственные для изделий из различных производственных центров, так как содержит информацию о специфике используемых материалов и особенностях технологии изготовления изучаемых объектов. Данный подход показал свою эффективность для исследования не только керамики, но и других многофазных минеральных композитных материалов различных эпох – в частности, античной римской краснолаковой столовой посуды (*terra sigillata*), средневековых строительных материалов – керамики (черепицы), растворов и штукатурок.

Ключевые слова: историческое материаловедение, керамика, строительные растворы, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия, рентгеновская томография.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-29-04201).



ТЕРЕЩЕНКО
Елена Юрьевна
НИЦ «Курчатовский
институт»



АНТИПИН
Александр
Максимович
НИЦ «Курчатовский
институт»



ВАСИЛЬЕВ
Александр
Леонидович
НИЦ «Курчатовский
институт»



КВАРТАЛОВ
Владимир
Борисович
НИЦ «Курчатовский
институт»



МАНДРЫКИНА
Анастасия
Викторовна
НИЦ «Курчатовский
институт»



ГУРЬЕВА
Полина
Викторовна
НИЦ «Курчатовский
институт»



КОВАЛЕНКО
Екатерина
Сергеевна
НИЦ «Курчатовский
институт»



ЛОБОДА
Анастасия
Юрьевна
НИЦ «Курчатовский
институт»



ЖУРАВЛЕВ
Денис
Валерьевич
Государственный
исторический музей,
НИЦ «Курчатовский
институт»



ХАЙРЕДИНОВА
Эльзара
Айдеровна
Институт
археологии Крыма
РАН



АЛЕКСЕЕВА
Ольга
Анатольевна
директор ФНИЦ
«Кристаллография
и фотоника» РАН
НИЦ «Курчатовский
институт»



ЯЦИШИНА
Екатерина
Борисовна
НИЦ «Курчатовский
институт»



МОНАХОВ
Сергей Юрьевич
профессор,
руководитель
Института археологии и
культурного наследия СГУ
им. Н.Г. Чернышевского

Введение

Среди доминирующих тенденций развития современной науки особое место занимает интеграция естественно-научного и гуманитарного знания в различных областях науки. Исходя из того, что один из основных типов источников, на которые опирается историческая наука, – материальный, крайне важны и актуальны исследования вещественных следов деятельности человека в различные эпохи. Сочетание исследований естественно-научными методами материалов, из которых созданы артефакты, с методами исторического исследования значительно дополняет и повышает информационный потенциал объектов культурного наследия. Полученные таким образом новые знания о культурных, технологических, торговых, международных связях народов и территорий в различные исторические периоды имеют большое значение не только для решения фундаментальных и прикладных задач истории, археологии и музееведения, но и для более глобальных проблем исторического, культурного самоопределения народов и государства. Кроме того, изучение материалов произведений искусства естественно-научными методами в сочетании с искусствоведческим анализом позволяет решать целый ряд сложных задач научной реставрации.

В настоящее время фундаментальные и прикладные задачи современных исследований исторических материалов включают в себя не только уточнение технологий, использованных древними мастерами, но и определение происхождения сырья для установления места производства и/или бытования предметов, выявление технологических особенностей, характерных для определенного вида объектов или производственных центров, анализ сохранности, выбор корректных реставрационных и консервационных мероприятий и пр.

Целесообразность применения того или иного метода определяется поставленной задачей и изучаемым материалом, то есть требуемым набором данных, необходимым и достаточным для получения новых историко-технологических данных. Так, при изучении отдельных предметов часто акцент делают на их индивидуальные технологические особенности и сохранность, уточнение атрибуции, в том числе для реставрации. В то же время при исследованиях большого количества объектов обычно решают более фундаментальные задачи, связанные, например, с анализом развития древних технологий, культурных и торговых обменов различных народов в исторической ретроспективе.

В 2017–2021 гг. в рамках проекта РФФИ №17-29-04201 «Комплексные естественно-научные исследования античного керамического материала из торговых центров Причерноморья» был предложен и отработан комплексный подход к естественно-научным исследованиям керамических артефактов на примере фрагментов античных амфор с клеймами и римской краснолаковой столовой посуды различных производственных центров, а также средневековой кровельной

керамики. При его разработке были проанализированы наиболее часто встречающиеся задачи исследования исторической керамики – локализация происхождения, выявление особенностей рецептуры керамической основы, уточнение температуры обжига, определение техники изготовления и пр.

Специфика изучаемого материала и необходимость получения разномасштабных характеристик керамических материалов определили необходимость использования интегральных, главным образом, рентгеновских и синхротронных (рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) и локальных (оптическая микроскопия, растровая, просвечивающая и просвечивающая растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом) методов [1].

В дальнейшем, по мере расширения круга изучаемых объектов, в частности, при изучении античной краснолаковой тонкостенной посуды и средневековых строительных растворов комплексный подход был дополнен рентгеновской томографией и крупномасштабным рентгенофлуоресцентным картированием. Такая совокупность методов позволила не только определить основные характеристики средневековых строительных растворов из раскопок на плато Эски-Кермен (Крым), но и выявить особенности производства ряда образцов [2], а также особенности производства ряда образцов краснолаковой посуды [3].

В работе представлен обзор исследований, выполненных в ходе развития методологии мультимасштабных исследований исторических композитивных минеральных материалов.

Этапы развития комплексного подхода

На первом этапе развития комплексного подхода основным объектом исследования был материал ан-

тичных амфор, имеющих клейма различных производственных центров Черного моря и Средиземноморья, из находок на территории Крыма и Краснодарского края. Выбор такого рода объектов был обусловлен тем, что массовый характер гончарного производства, выявленные археологами закономерности изменения формы и декора сосудов различного назначения, например, высокая степень их стандартизации в античный период, наряду с исключительной степенью сохранности керамического материала в различных природных условиях, делает изделия из керамики важным хронологическим и экономическим маркером. Огромный массив сохранившихся объектов позволяет использовать керамические изделия для датировки, анализа торговых и культурных связей различных регионов в широких исторических рамках. В то же время анализ экономических связей закономерно требует определения центра производства тарных сосудов, для чего часто используют керамические клейма, развернутые каталоги которых создаются археологами на протяжении длительного времени [4–6]. Нередко при изучении фрагментов тарной керамики участки корпуса с клеймами не сохраняются или недоступны для отбора проб, тогда перед исследователями встает проблема достоверной идентификации типа изделия и центра производства. В качестве критериев выступают морфология фрагментов для восстановления формы, а цвет глины, видимые включения и примеси – для идентификации специфической рецептуры. Для более достоверных результатов привлекаются естественно-научные исследования глины и изделий известного происхождения. Надо отметить, что существующие разрозненные данные о составе античных керамических изделий, в том числе, обнаруживаемых в Крыму и в Краснодарском крае, не всегда позволяют сопоставлять работы различных научных групп при систематизации

физико-химических параметров керамики различного происхождения, в частности, средиземноморского импорта.

При разработке методологии комплексного подхода керамика рассматривалась как сложносоставной многофазный материал. Это связано с целым рядом факторов. Во-первых, ее глиняная основа сама по себе является многокомпонентной, часто сочетая различные глинистые минералы, слоистая структура которых [7, с. 26; 8, с. 61–62] позволяет накапливать разнообразные микропримеси (катионы), содержание которых определяется не только условиями формирования глинистых пластов, но и составом вышележащих почв, воды и т. п. [9, с. 48–52, 67–141]. Кроме того, в составе глиняных пластов встречаются естественные органические и минералогические включения, также определяемые условиями формирования глины [9; 10, с. 14–20]. Во-вторых, в зависимости от исторического периода, назначения керамического изделия и использовавшихся технологий древние мастера вводили в состав керамического теста искусственные добавки (отошители) в виде шамота (дробленой обожженной глины, то есть измельченных керамических изделий), дресвы (измельченного камня), толченых раковин, песка, органических компонентов и пр. [11, с. 52–56; 12, с. 89–92].

История изучения керамических артефактов естественно-научными методами насчитывает более 70 лет – начиная с 1950-х годов для их исследования использовали методы оптической микроскопии (в том числе петрографии) и методы анализа состава (например, оптическую эмиссионную спектроскопию) [13]. По мере развития методов и аппаратного оснащения материаловедения в практику изучения исторической керамики, помимо традиционного технико-технологического анализа, вводились новые методы. Например, в обзоре исследований неолитической керамики Нижнего Приамурья [14] для изучения глинистого сырья, рецептуры формовочных масс и режимов обжига рассматривается использование методов бинокулярной микроскопии и петрографии, реже рентгенографии (в современной терминологии – рентгенофазовый/рентгенодифракционный анализ минералогического состава – РФА), термогравиметрии; эпизодически привлекались методы исследования микропримесного состава керамики – атомно-абсорбционный или нейтронно-активационный анализы. А в обзоре методологии, использовавшейся при изучении около 50 памятников, расположенных на территории от Урала до Дальнего Востока и Кореи [15], авторы считают наиболее целесообразным использование комплекса методов, включающего петрографию, порошковую рентгенографию (РФА) и термический анализ. При изучении карельской керамики в работах [16] использовались методы электронной микроскопии (ЭМ) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а в работе [17] – методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской дифрактометрии (РФА) в сочетании с рамановской спектроскопией. Для уточнения состава пигментов в декоративном

покрытии финикийской керамики раннего железного века [18] использовали масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией, РЭМ и рамановскую микроспектроскопию.

Таким образом можно отметить, что применение естественно-научных методов в мировой практике изучения исторической керамики в основном носит поисковый, не-системный характер. Существуют определенные сложности при сравнении экспериментальных данных различных научных групп и, следовательно, общей классификации, что подчеркивается в целом ряде работ, например, в [11; 13, с. 6; 15, с. 123].

Основным вопросом на первом этапе разработки методологии было определение чувствительности используемых методов для определения различий между керамическими образцами разного происхождения.

Проведенные исследования методами электронной микроскопии фрагментов керамических изделий IV–I вв. до н. э. из музейных коллекций полуострова Крым, и относящихся к гончарным центрам черноморского бассейна и Средиземноморья [19], включали растровую (РЭМ), просвечивающую (ПЭМ) и просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ), а также электронную микроскопию в сочетании с ЭРМ. Их применение показало достаточную эффективность РЭМ/ЭРМ при изучении элементного состава основы и включений, особенно в режиме картирования. Причем даже относительно низкая чувствительность метода (от 0.5%) позволила выявить содержание типичных для глин катионов Na, K, Mg, Ca, Fe, отражающее состав керамической основы и, предположительно, соответствующее катионному составу исходной глины.

Надо отметить, что применение методов просвечивающей микроскопии ПЭМ и ПРЭМ предполагалось именно для изучения катионного состава исходных глин. Основной идеей, которую удалось воплотить на ряде образцов, было выделение слоистых структур с периодом порядка 1 нм в микропробах, идентифицируемых как области сохранившихся глинистых минералов или участков синхронного присутствия кремния и алюминия, как признак обнаружения фрагмента алюмосиликатной основы глины, а не включений, и направленно в этих областях измерять содержание катионов. Но возник целый ряд факторов, который показал недостаточную эффективность данного подхода. Во-первых, сохранность участков глинистых минералов возможна только при низких температурах обжига, что свойственно лишь малой группе керамики античного периода. Вторая и едва ли не одна из самых значимых причин – очень высокая неоднородность глинистых минералов, которая увеличивается при смешивании с различными добавками в процессе приготовления керамического теста. И третьей причиной является достаточно медленный процесс измерений, так как для анализа состава глиняной основы методами ПЭМ/ПРЭМ требуется многоступенчатая пробоподготовка, в том числе отсекающая влияние отошителей на результаты экспе-

римента. Причем важным фактором, вносящим искажения в результаты измерений, является естественное присутствие в глинах микровключений других алюмосиликатных минералов – полевых шпатов, слюд и пр. Это подтверждает анализ карт распределения химических элементов, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, который показал, что катионы Ca, Fe и Ti концентрируются, как правило, в отдельных частицах в отличие от K, Na, Mg, которые преимущественно содержатся в алюмосиликатной глиняной основе.

Высокая локальность электронно-микроскопических методов оказалась особенно полезна при детальном изучении искусственных и естественных включений в керамическом тесте. Сочетание высокопрецизионных данных о составе отдельных включений с результатами фазового анализа позволяет уточнять идентифицированные фазы.

Однако полученных данных было недостаточно для локализации происхождения исходного сырья, так как для этого было необходимо определять содержание следовых примесей, включая редкоземельные элементы. Основной метод, с помощью которого получают такие данные европейские исследователи исторической керамики – нейтронно-активационный анализ. Это обусловлено не только возможностью получения информации от всей толщины образца, но и достаточно простой пробоподготовкой – удалением поверхности со всего образца для устранения современных загрязнений. Среди существенных недостатков надо отметить однократность его использования с последующей утилизацией достаточно большого объема образца, что в случае с объектами культурного наследия не всегда возможно, а также ограниченный набор регистрируемых элементов в зависимости от используемого спектрометра. Альтернативой в изучении широкого диапазона содержания элементов

вплоть до $10^{-6}\%$ является масс-спектрометрия. МС-ИСП позволяет изучать содержание порядка 50 элементов на достаточно малых пробах, поэтому в нашем методологическом подходе для решения задачи анализа микропримесей был использован метод МС-ИСП, хотя для него и требуется более сложная пробоподготовка, связанная с необходимостью полного растворения образца [20].

Важной составляющей методического комплекса была статистическая обработка данных для систематизации полученных результатов и выявления групп с корреляцией параметров. Статистический анализ данных об основном составе глины и микропримесей включал иерархический кластерный анализ и анализ главных компонент (АГК) с использованием программы Statistica. Иерархический кластерный анализ позволяет упорядочить данные путем их объединения в кластеры, различные по степени однородности содержания элементов по данным РЭМ/ЭРМ или МС-ИСП. Дендрограмма, получаемая в результате анализа, начинается от распределения объектов по отдельным кластерам и заканчивается объединением всех объектов в один кластер, причем узлы в графе характеризуют величину расстояния объединения. Таким образом, данный анализ позволяет выявить группировку образцов различной меры сходства. АГК дает возможность выделить корреляции различных переменных (в нашем случае – содержание определенных элементов) в отдельные факторы и визуализировать на графике стратификацию образцов в соответствии с выбранными факторами.

Отдельное важное место в методическом комплексе занимает анализ минералогической структуры образцов. Учитывая характер керамического материала, наиболее часто используется метод порошкового рентгенодифракционного фазового анализа (РФА), который позволяет классифицировать данные о керамических

изделиях по минералогическому составу, определить характерные особенности глиняной основы и примесей для определения принадлежности артефакта к тому или иному центру производства [21–23]. Кроме этого, наличие или отсутствие в образце определенных кристаллических фаз (таких как кальцит, иллит и др.) позволяет сделать выводы о температуре обжига изучаемых изделий – важнейшей характеристике технологического процесса изготовления [24–26]. Иногда большое количество кристаллических или частично кристаллизованных фаз в образце не дает возможности однозначно определить конкретный минерал, а лишь указывает на группу минералов, характеризующихся близкими расстояниями между атомными плоскостями, – например, минералов группы пироксенов или полевых шпатов. Для решения этой задачи привлекают рентгеноструктурный анализ отдельных кристаллических включений. Их малый размер исключает диагностику с помощью лабораторных дифрактометров, поэтому исследования выполняют с использованием синхротронного излучения (СИ) [27].

Сопоставление минералогического (РФА) и элементного (РФЛА и МС-ИСП) составов образцов, полученных при исследовании фрагментов южнопонтийских и средиземноморских клейменных амфор IV–I вв. до н. э., позволило выявить характерные различия изделий, изготовленных в разных центрах гончарного производства. В дальнейшем при исследовании керамики рентгенофлуоресцентный анализ привлекался достаточно редко, в основном в виде крупномасштабного картирования, так как более эффективным оказалось сочетание высоколокальных исследований основного элементного состава методом РЭМ/ЭРМ и интегрального анализа состава образцов от основных до микропримесных элементов методом МС-ИСП.

Применение всей совокупности перечисленных выше методов к анализу фрагментов средневековой кровельной керамики из раскопок на плато Эски-Кермен (Крым) позволило определить характерные особенности глиняной основы и включений [20]. Сравнительный анализ полученных данных подтвердил эски-керменскую классификацию черепицы, предложенную археологами.

Данная совокупность методов [1] позволяет получить необходимое и достаточное количество характеризующих параметров для керамических образцов с достаточно грубым керамическим тестом, к которым можно отнести амфоры и черепицу. Для такого типа образцов желательно проводить весь комплекс исследований, так как достаточно сложно заранее определить, по каким именно параметрам можно будет решить задачи локализации происхождения изделий. Например, при изучении массива амфорных материалов из Книда и Коса достаточно было обнаружить различия в элементном составе, чтобы уточнить локализацию происхождения сырья и, следовательно, самих предметов [23].

Но при изучении фрагментов фасосских амфор второй четверти V – конца IV вв. до н. э., принадлежность которых к продукции этого острова была установлена на основании

морфологических особенностей сосудов и, в отдельных случаях, благодаря наличию клейм [28], помимо данных об элементном составе, решающую роль сыграли результаты рентгенофазового анализа, на основании которых удалось выделить группы объектов с выраженными особенностями минералогического и элементного состава. Опираясь на сопоставление характеристик этих групп с геологической и археологической информацией об острове Фасос, была сформулирована гипотеза об их изготовлении в мастерских на восточном и южном побережье острова.

Новыми объектами исследования с использованием разработанной методологии стали образцы тонкостенной римской столовой посуды, покрытой красным лаком – *terra sigillata*. В задачи исследования, помимо уже традиционного выявления характерных признаков для локализации центров производства, входило выявление характерных особенностей лакового слоя у изделий различного происхождения, а также исследование боспорской сигиллаты, ранее не изучавшейся естественно-научными методами.

Основной модификацией методики, помимо углубленного использования РЭМ/ЭРМ карт для выявления морфологических и элементных особенностей тонкого слоя лака, стало привлечение высокоразрешающей рентгеновской томографии (РТ) для изучения внутреннего строения образцов [29]. Сочетание методов РЭМ/ЭРМ, РФА, МС-ИСП и РТ при изучении образцов понтийской и двух основных групп восточной сигиллаты (В, С) показало наличие тонкого слоя (предположительно, ангоба), нанесенного на керамическую основу, и вероятно, являющегося основой для формирования красного лака. В составе лаковых слоев обнаружены признаки наличия железосодержащих пигментов, карбоната калия и соды. Глиняная основа изученных образцов отличается повышенным содержанием равномерно распределенного кальция, калийсодержащими включениями и наличием кварцевого песка.

При сопоставлении структурных данных краснолаковой керамики боспорского и понтийского происхождения выявлены значительные различия в фазовом составе глиняной основы и лаковых слоев изделий, что является свидетельством различных температур обжига этих производственных центров [3].

Поскольку для такого рода изделий использовалась более качественная керамическая основа с минимальными размерами включений, при сравнительном анализе образцов понтийской и боспорской сигиллаты [3] одними из характерных технологических признаков отличия этих двух групп изделий оказались объемная доля и разброс размеров пор и включений, определяемых по результатам рентгеномографических исследований.

Надо отметить, что использование рентгеновской визуализации для керамических изделий оказалось настолько значимым с точки зрения изучения исторических технологий, особенно для целых предметов музейного хранения, что начиная с 2022 г. в НИЦ «Курчатовский институт» ре-

ализуется совместная с Государственным историческим музеем программа исследования античных керамических изделий из собрания ГИМ. В ее рамках изучена конструкция и сохранность фигурного сосуда в виде пантеры II-I вв. до н. э. из Пантикапея [30], двух кинидских сосудов (в печати), серии из восьми кипрских сосудов (в печати). Для этих изделий были получены детальные данные об их составных частях, методах изготовления отдельных деталей, следах реставрации и степени сохранности.

Разработанный методологический подход оказался эффективным при изучении другого типа композитных исторических материалов на минеральной основе, а именно средневековых строительных растворов.

Строительные растворы, используемые для скрепления между собой камней, кирпичей или отдельных конструктивных элементов жилых домов, инженерных и архитектурных сооружений, а также для их отделки и гидроизоляции, по своему характеру являются смесью минеральных заполнителей с вяжущей основой (глиной или известью, в зависимости от типа раствора) и органическими добавками. Известковые стройрастворы – это один из наиболее распространенных материалов, производимых человеком с древних времен. Цепочка технологических преобразований известняка до гашеной извести включает длительный обжиг известняка (кальцита, реже, арагонита) при температуре выше 700°C, что переводит карбонат кальция в оксид (негашеную известь). Чтобы придать негашеной извести цементирующие свойства, в нее добавляют воду для образования гидроксидов кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот процесс называется гашением, и помимо вымачивания извести, ее также перемешивают и, в некоторых случаях, взбивают. Для создания строительного раствора на основе гашеной извести, чтобы сделать его более густым и предотвратить сжатие при усыхании во избежание растрескивания, в

известь добавляли песок, глину, золу, навоз, пепел и т. д. Без таких наполнителей известь оставалась текучей и не могла быть использована в качестве связующего раствора в кладках. Эти добавки определяли не только свойства готового раствора, но и его дальнейшее изменение при воздействии окружающей среды. Поскольку со временем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглощает углекислый газ и переходит обратно в карбонат и/или гидрокарбонат (так называемый известковый цикл), происходит изменение фазового состава известковых строительных растворов. Более того, поскольку скорость карбонизации должна зависеть от примесного состава и пористости стройраствора, при их исследовании особо важно использовать РТ для анализа объемной доли и размеров пор и включений в массе образца и РФА для анализа минералогической структуры образцов. Поэтому исследование строительных растворов из кладок стен двух культовых сооружений Юго-Западного Крыма – Мангупской Большой трехнефной базилики и «Северного» храма на плато Эски-Кермен, возведенных в ранне-средневековый период, включало в себя анализ внутреннего строения методом РТ, определение элементного (РЭМ/ЭРМ) и фазового (РФА) состава образцов [2]. Основные различия в растворах из двух памятников касались включений: основной примесью в образцах из Мангупской базилики во всех случаях служил крупный галечный песок. В образцах из храма на плато Эски-Кермен обнаружено два типа включений – большое количество толченой керамики с незначительной примесью ракушечника и смесь кварца (мелкого песка), толченой керамики (цемянка), ракушечника и растений. В одном образце из Эски-Кермена определено присутствие пирогенного арагонита с редкими примесями пирогенного кальцита, то есть обнаружен относительно редкий вариант известкового цикла. Среди преимуществ данного подхода перед традиционными мето-

дами надо выделить возможность получения интегральной информации об объеме образца, а не только по шлифу поверхности.

Заключение

Таким образом, был разработан методологический подход для изучения минеральных многофазных исторических материалов, обобщающий данные взаимодополняющих методов структурной диагностики различного разрешения, а именно: рентгеновской и синхротронной томографии, рентгенофлуоресцентного анализа, включая крупномасштабное картирование, рентгенофазового и, при необходимости, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, оптической микроскопии, а также, растровой, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом.

Разработанный методологический подход мультимасштабных исследований за счет сочетания взаимодополняющих методов, имеющих существенную разницу в значениях пространственного разрешения и изучаемого объема образца, позволяет получать с высокой степенью детализации следующие данные о керамических объектах культурного наследия и их материале: особенности внутреннего строения и конструкции, состояние сохранности и наличие следов реставрации, объемную долю и характерные размеры пор и включений, элементный, катионный и минералогический состав естественных и искусственных включений, вплоть до следовых примесей образцов в целом.

Для групп образцов тарной керамики и черепицы, найденных на полуостровах Крым и Таманский, подобран ряд структурных и химических параметров, которые с высокой степенью достоверности уточняют локализацию происхождения керамического сырья. Комплексный совместный анализ информации о фазовом составе образцов, основном элементном составе глиняной основы и включений, а также данных о микро- и следовых примесях, в соотношении их со сведениями о геологических особенностях изучаемых регионов и найденных античных мастерских, позволил выделить группы образцов с достаточно узкой локализацией. В частности, детальный анализ кристаллической структуры керамической основы и включений стал основой для выработки критериев разделения керамики Понтийского региона – гераклейской и синопской, а также косских и кинидских керамических изделий из Средиземноморья.

Для керамики острова Фасос, с его высокой степенью геологического разнообразия, на основании идентифицированного минералогического состава предложено, с учетом археологических данных, уточнение места производства с точностью до определенных частей острова.

Предложенный подход применен для исследования более многокомпонентных керамических образцов: краснолаковой посуды I–III вв н. э. и средневековых материалов из

Эски-Кермена (Крым) – черепицы и строительных растворов. По данным об элементном и фазовом составе глиняной основы и лаковых слоев получены предварительные выводы о возможных технологических приемах, использовавшихся при ее изготовлении. Полученные в ходе выполнения проекта результаты минералогического, катионного и элементного анализа позволили подтвердить классификацию черепицы Эски-Кермена, ранее предложенную археологами на основе историко-технологических характеристик.

На основе анализа полученных данных дополнены и расширены выводы о взаимном влиянии и трансфере керамических технологий на территории Причерноморья в эпоху античности.

Важно отметить, что такая совокупность взаимодополняющих методов в практике исследований керамики ранее в виде комплекса не применялась. Полученные результаты проведенных исследований показывают целесообразность такого многопараметрического изучения керамики и подобных ей исторических материалов.

Таким образом, разработанный подход комплексного исследования позволяет изучать особую группу материалов исторических предметов – многофазных многокомпонентных минералогических смесей, к которым относятся керамические изделия различного назначения – сосуды для транспортировки и хранения, столовая и кухонная утварь,

черепица и другая строительная керамика, строительные растворы, штукатурки и т. п. Тем самым ученые получают новые данные о деятельности и образе жизни человека в различные эпохи, развитии технологий, торговых, культурных и других связях народов и регионов нашей страны.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-29-04201) – в части развития методики изучения амфорной и строительной керамики; финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии №075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024) – в части развития методики исследования и изучения античной столовой краснолаковой керамики и средневековых строительных растворов.

Литература

1. Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, А.Л. Васильев, В.К. Кварталов, А.В. Мандрыкина, С.Ю. Монахов, Д.Н. Хмеленин, Е.В. Чернобахова, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Вестник «История керамики», 2020, 2, 162.
2. А.Ю. Лобода, П.И. Калинин, А.М. Антипин, А.В. Мандрыкина, Е.А. Кузьмина, П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, В.Е. Наumenко, Э.А. Хайрединова, Е.Ю. Терещенко, Е.Б. Яцишина
Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии, 2023, XVIII, 323.
3. Д.В. Журавлев, А.В. Мандрыкина, А.В. Смокотина, П.В. Гурьева, Е.С. Коваленко, А.М. Исмагулов, М.С. Малозовская, Е.Ю. Терещенко, Е.Б. Яцишина
Российские нанотехнологии, 2023, 18(5), 612.
DOI: 10.56304/S1992722323050205.
4. С.Ю. Монахов
Античный мир и археология, 1999, 10, 129.
5. В.И. Кац
В Мат. VIII Междунар. науч. конф. «Международные отношения в бассейне Черного моря в древности и средние века», РФ, Ростов-на-Дону, РГПИ, 1996, с. 77–80.
6. Y. Garlan
В Epigrafia Anfórica, ES, Barcelone, Universitat de Barcelona, 2004, pp. 11–19.
7. В.А. Дриц, А.Г. Коссовская
Глинистые минералы: слюды, хлориты, под ред. П.П. Тимофеева, СССР, Москва, Наука, 1991, 176 с.
8. Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов
Глинистые минералы осадочных пород, СССР, Москва, Недра, 1986, 247 с.
9. Ж. Милло
Геология глин, под ред. А.Г. Коссовской, пер. с француз. М.Е. Каплана, СССР, Ленинград, Недра, 1964, 359 с.
10. Р.Е. Грим
Минералогия глин, под ред. В.А. Франк-Каменецкого, СССР, Москва, Издательство иностранной литературы, 1956, 457 с.
11. Ю.Б. Цетлин
Древняя керамика. Теория и методы историко-культурного подхода, РФ, Москва, ИА РАН, 2012, 384 с.
12. А.А. Бобринский
Гончарство Восточной Европы: источники и методы изучения, СССР, Москва, Наука, 1978, 275 с.
13. M.S. Tite
В History of Scientific Research. The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis, Ed. A. Hunt, UK, Oxford, Oxford Academic, 2016, pp. 1–12.
DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.001.0001.
14. И.В. Филатова
Научный диалог, 2015, 12(48), 374.
15. В.И. Молодин, Л.Н. Мыльникова
Самарский научный вестник, 2015, 3(12), 122.
16. Т.А. Хорошун, И.М. Сумманен
Труды КарНЦ РАН, Сер. Гуманитарные исследования, 2015, 8, 17.
DOI: 10.17076/hum88.
17. S.Yu. Chazhengina, I.M. Summanen, S.A. Svetov
J. Raman Spectrosc., 2019, 1. DOI: 10.1002/jrs.5674.
18. S. Shoval
J. Archaeol. Sci. Rep., 2018, 21, 938.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.03.040.
19. А.В. Мандрыкина, Д.Н. Хмеленин, Н.Н. Колобылина, А.Л. Васильев, Т.Н. Смекалова, Н.Ф. Федосеев, Е.Ю. Терещенко, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Кристаллография, 2018, 63(5), 832.
DOI: 10.1134/S0023476118050193.
20. А.М. Антипин, В.Б. Кварталов, Р.Д. Светогоров, А.Ю. Серегин, Н.Ф. Федосеев, Е.Ю. Терещенко, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Кристаллография, 2019, 64(3), 484.
DOI: 10.1134/S0023476119030032.
21. В.Е. Медведев, И.В. Филатова
Теория и практика археологических исследований, 2017, 19(3), 150.
DOI: 10.14258/tpai(2017)3(19).

22. В.А. Дребуцак, Л.Н. Мыльникова, Т.Н. Дребуцак
Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку). Инновационные проекты, Вып. 6, РФ, Новосибирск, Изд. СО РАН, 2006, 98 с.
23. А.В. Мандрыкина, В. Б. Кварталов, Е.В. Кузнецова, С.Ю. Монахов, Е.Ю. Терещенко, О.А. Алексеева
Российские нанотехнологии, 2021, 16(5), 711.
DOI: 10.1134/S1992722321050174.
24. Ю.Б. Цетлин
Вестник «История керамики», 2022, 4, 52.
25. L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo
Appl. Clay Sci., 2006, 31, 1.
DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.007.
26. R. Scarpelli, R.J.H. Clark, A.M. De Francesco
Spectrochim. Acta. A, 2014, 120, 60.
DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.139.
27. Е.Ю. Терещенко, И.А. Завадская, А.М. Антипин,
В.Б. Кварталов, А.В. Мандрыкина, А.Ю. Лобода,
Д.Н. Хмеленин, А.Л. Васильев, Е.Б. Яцишина, О.А. Алексеева
Кристаллография, 2020, 65(2), 314.
DOI: 10.31857/S0023476120020277.
28. Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, В.Б. Кварталов, А.В. Мандрыкина, С.Ю. Монахов, Е.В. Кузнецова, О.А. Алексеева
Stratum Plus. Археология и культурная антропология, 2023, №6, 207. DOI: 10.55086/sp236209230.
29. Е.Ю. Терещенко, А.М. Антипин, В.Б. Кварталов, А.В. Мандрыкина, П.Б. Гурьева, А.В. Смокотина, Д.В. Журавлев, О.А. Алексеева, Е.Б. Яцишина
Кристаллография, 2022, 67(4), 660.
DOI: 10.31857/S0023476122040178.
30. П.В. Гурьева, Д.В. Журавлев, Е.С. Коваленко, Е.Ю. Терещенко, Е.Б. Яцишина
Археологические вести, 2023, 41, 180.
DOI: 10.31600/1817-6976-2023-41-180-188.

English

Multi-Scale Research Methodology of Mineral Multiphase Historical Materials*

Elena Yu. Tereschenko

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
elenatereschenko@yandex.ru

Alexander L. Vasiliev

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
a.vasiliev56@gmail.com

Anastasia V. Mandrykina

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
mandrykina_av@mail.ru

Ekaterina S. Kovalenko

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
Kovalenko_ES@nrcki.ru

Sergey Yu. Monakhov

Professor,

Head of the Institute of Archeology and Cultural Heritage,
N.G. Chernyshevsky SSU
83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia
monachsj@mail.ru

El'zara A. Khairidinova

Institute of Crimea Archaeology, RAS

2, Akademik Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,
295007, Russia
khairidinovaz@rambler.ru

Ekaterina B. Yatsishina

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
Yatsishina_EB@nrcki.ru

Alexander M. Antipin

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
antipin@physics.msu.ru

Vladimir B. Kvartalov

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
kvartalov@gmail.com

Polina V. Guryeva

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
poli.b3@gmail.com

Anastasia Yu. Loboda

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
lobodaau@mail.ru

Denis V. Zhuravlev

State Historical Museum,

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
denzhuravlev@mail.ru

Olga A. Alekseeva

Director of FSRC "Crystallography & Photonics", RAS

NRC «Kurchatov institute»

1, Akademicheskaya Str., Moscow, 123182, Russia
olalex@inbox.ru

Abstract

The application of modern methods of materials science to cultural heritage allows us to obtain fundamentally new information about historical materials, necessary for solving both fundamental problems of history and archeology, and applied issues of preservation of cultural and historical monuments.

The proposed integrated approach to multilevel research of ceramic historical materials, based on a combination of integrated and localizing physico-chemical structural methods of materials science and developed for the study of antique ceramics. The resulting data set of macro- and micro indicators (the size and quantitative content of inclusions and pores, mineralogical and elemental composition of natural and artificial impurities etc.) allows us to identify the characteristic parameters of products from various production centers, since it contains information about the specifics of the materials used and the features of the manufacturing technology of the objects under study. This approach has shown its effectiveness for the study of not only ceramics, but also other multiphase multicomponent mineral composite materials of cultural heritage sites of various eras – in particular, medieval building ceramics (tiles), ancient Roman dishes (called terra sigillata) and medieval mortars and plasters.

Keywords: historical materials science, ceramics, building mortars, X-ray phase diffraction analysis, mass spectrometry, X-ray tomography.

*The work was financially supported by RFBR (project 17-29-04201).

References

1. E.Yu. Tereschenko, A.M. Antipin, A.L. Vasilyev, V.K. Kvartalov, A.V. Mandrykina, S.Yu. Monakhov, D.N. Khmelenin, E.V. Chernobakhtova, O.A. Alekseeva, E.B. Yatsishina "History of Ceramics" *Bulletin [Vestnik «Istoria keramiki»]*, 2020, 2, 162 (in Russian).
2. A.Yu. Loboda, P.I. Kalinin, A.M. Antipin, A.V. Mandrykina, E.A. Kuzmina, P.V. Guryeva, E.S. Kovalenko, V.E. Naumenko, E.A. Khairidinova, E.Yu. Tereschenko, E.B. Yatsishina *Materials in Archaeology, History and Ethnography of Tauria [Materialy po arkheologii, istorii i etnografii Tavrii]*, 2023, XXVIII, 323 (in Russian).
3. D.V. Zhuravlev, A.V. Mandrykina, A.V. Smokotina, P.V. Gurieva, E.S. Kovalenko, A.M. Ismagulov, M.S. Malozovskaya, E.Yu. Tereschenko, E.B. Yatsishina *Nanobiotechnology Reports*, 2023, 18(5), 701. DOI: 10.1134/s2635167623600451.
4. S.Y. Monakhov *The Ancient World and Archaeology [Antichnii mir i arkheologiya]*, 1999, 10, 129 (in Russian).
5. V.I. Katz *In Proc. VIII Int. Sci. Conf. "International Relations in the Black Sea Basin in Antiquity and the Middle Ages"* ["Mezhdunarodnye otnosheniya v bassejne Chernogo morya v drevnosti i srednie veka"], RF, Rostov-na-Donu, RSPI, 1996, pp. 77–80 (in Russian).
6. Y. Garlan *In Epigrafia Anfórica*, ES, Barcelona, Universitat de Barcelona, 2004, pp. 11–19.
7. V.A. Drits, A.G. Kossovskaya *Clay Minerals: Micas, Chlorites [Glinistye mineraly: slyudy, chlority]*, SU, Moscow, Nauka Publ., 1991, 176 pp. (in Russian).
8. D.D. Kotelnikov, A.I. Konyukhov *Clay Minerals of Sedimentary Rocks [Glinistye mineraly osadochnykh porod]*, SU, Moscow, Nedra Publ., 1986, 247 pp. (in Russian).
9. Zh. Millo *Geology of Clays [Geologiya Glin]*, Ed. A.G. Kossovskaya, transl. from French by M. E. Kaplan, SU, Leningrad, Nedra Publ., 1964, 359 pp. (in Russian).
10. R.E. Grim *Mineralogiya glin [Mineralogy of clays]*, SU, Moscow, Foreign Literature Publ. House, 1956, 457 pp. (in Russian).
11. Y.B. Tsetlin *Ancient ceramics. Theory and methods of the historical and cultural approach [Drevnyaya keramika. Teoria i metody istoriko-kulturnogo podkhoda]*, RF, Moscow, IA RAS Publ., 2012, 384 pp. (in Russian).
12. A.A. Bobrinsky *Pottery of Eastern Europe: Sources and Methods of Study [Goncharstvo Vostochnoy Evropy]*, Moscow, Science Publ., 1978, 275 pp. (in Russian).
13. M.S. Tite *In History of Scientific Research. The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*, Ed. A. Hunt, UK, Oxford, Oxford Academic, 2016, pp. 1–12. DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.001.0001.
14. I.V. Filatova *Nauchnyi dialog [Scientific Dialogue]*, 2015, 12(48), 374 (in Russian).
15. V.I. Molodin, L.N. Mylnikova *Samara Journal of Science [Samarsky nauchnyy vestnik]*, 2015, 3(12), 122 (in Russian).
16. T.A. Khoroshun, I.M. Summanen *Proc. of the Karelian Scientific Center of RAS, Ser. Humanitarian Studies [Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN, Ser. Gumanitarnye issledovaniya]*, 2015, 8, 17 (in Russian). DOI: 10.17076/hum88.
17. S.Yu. Chazhengina, I.M. Summanen, S.A. Svetov *J. Raman Spectrosc.*, 2019, 1. DOI: 10.1002/jrs.5674.
18. S. Shoval *J. Archaeol. Sci. Rep.*, 2018, 21, 938. DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.03.040.
19. A.V. Mandrykina, N.N. Kolobylyina, A.L. Vasil'ev, T.N. Smekalova, E.Y. Tereschenko, E.B. Yatsishina, D.N. Khmelenin, O.A. Alekseeva, N.F. Fedoseev *Crystallography Reports*, 2018, 63(3), 849. DOI: 10.1134/S106377451805019X.
20. A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, A.Y. Seregin, E.Y. Tereschenko, O.A. Alekseeva, R.D. Svetogorov, E.B. Yatsishina, N.F. Fedoseev *Crystallography Reports*, 2019, 64(3), 515. DOI: 10.1134/S1063774519030039.
21. V.E. Medvedev, I.V. Filatova *Theory and Practice of Archaeological Research [Teoriya i praktika arkheologicheskikh issledovaniy]*, 2017, 19(3), 150 (in Russian). DOI: 10.14258/tpai(2017)3(19).
22. V.A. Drebuschak, L.N. Mylnikova, T.N. Drebuschak *Physico-Chemical Study of Ceramics (on the Example of Products of the Transitional Period from the Bronze to the Iron Age) [Physico-chimicheskoe issledovanie keramiki (na primere izdeliy perekhodnogo vremeni ot bronzovogo k zhelesnomu veku)]*, RF, Novosibirsk, SB RAS Publ., 2006, 98 pp. (in Russian).
23. A.V. Mandrykina, E.Y. Tereschenko, V.B. Kvartalov, O.A. Alekseeva, E.V. Kuznetsova, S.Y. Monakhov *Nanobiotechnology Reports*, 2021, 16(5), 684. DOI: 10.1134/S2635167621050177.
24. Y.B. Tsetlin *"History of Ceramics" Bulletin [Vestnik «Istoria keramiki»]*, 2022, 4, 52 (in Russian).

25. **L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo**
Appl. Clay Sci., 2006, **31**, 1.
DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.007.
26. **R. Scarpelli, R.J.H. Clark, A.M. De Francesco**
Spectrochim. Acta. A, 2014, **120**, 60.
DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.139.
27. **E.Y. Tereshchenko, A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, D.N. Khmelenin, A.L. Vasiliev, O.A. Alekseeva, A.V. Mandrykina, A.Y. Loboda, E.B. Yatsishina, I.A. Zavadskaya**
Crystallography Reports, 2020, **65**(2), 314.
DOI: 10.1134/S1063774520020261.
28. **E.Y. Tereshchenko, A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, A.V. Mandrykina, S.Y. Monakhov, E.V. Kuznetsova, O.A. Alekseeva**
Stratum Plus. Archaeology and cultural anthropology, 2023, №6, 207 (in Russian). DOI: 10.55086/sp236209230.
29. **E.Yu. Tereschenko, A.M. Antipin, V.B. Kvartalov, A.V. Mandrykina, P.B. Gureva, A.V. Smokotina, D.V. Zhuravlev, O.A. Alekseeva, E.B. Yatsishina**
Crystallography Reports, 2022, **67**(4), 616.
DOI: 10.1134/s1063774522040174.
30. **P.B. Gureva, D.V. Zhuravlev, E.S. Kovalenko, E.Yu. Tereschenko, E.B. Yatsishina**
Archaeological News, 2023, **41**, 180 (in Russian).
DOI: 10.31600/1817-6976-2023-41-180-188.