КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 6, с. 1078–1089

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

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

О ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНТИЧНОЙ КРАСНОЛАКОВОЙ ПОСУДЫ (БОСПОРСКАЯ, ПОНТИЙСКАЯ И ВОСТОЧНАЯ СИГИЛЛАТА)

© 2024 г. А. В. Мандрыкина[1], Д. В. Журавлев[1,2], П. В. Гурьева[1], Е. С. Коваленко[1], О. А. Кондратьев[1], Д. Н. Хмеленин[1], Е. Ю. Терещенко[1,*], Е. Б. Яцишина[1]

[1]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*

[2]*Государственный исторический музей, Москва, Россия*

**E-mail: elenatereschenko@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.09.2024 г.
После доработки 01.10.2024 г.
Принята к публикации 07.10.2024 г.

На основании проведенных комплексных исследований фрагментов античной краснолаковой керамики (*terra sigillata*) понтийской, боспорской и восточных групп выявлены характерные технологические особенности изготовления лакового слоя и керамической основы. Наиболее высокое качество имели образцы восточной сигиллаты. Малый размер пор и включений говорит об использовании мелкодисперсной глины, при этом выявлено применение двух типов глины – железистой и более тугоплавкой известковой. Специальная и, видимо, тщательная подготовка глиняной суспензии (шликера) для изготовления лакового слоя состояла в добавлении калийсодержащего препарата, предположительно, калиевого поташа для лучшего остекловывания слоя, а также железосодержащего пигмента, вероятно, охры. Температура обжига для данной группы образцов составляла ~1000°C. Изделия понтийской сигиллаты отличались от восточной меньшим содержанием калиевого поташа и отсутствием в лаковом слое специально добавленного пигмента. Температура обжига была ниже – 850–900°C. Для боспорских изделий характерна заметно менее качественная подготовка и глиняного сырья как основы, и лакового слоя, а также наименьшая температура обжига по сравнению с другими группами (500–900°C).

DOI: 10.31857/S0023476124060186, **EDN:** YFVJBO

ВВЕДЕНИЕ

Краснолаковая керамика, или *terra sigillata*, – высококачественная столовая посуда римского времени, появившаяся в Восточном Средиземноморье около середины II в. до н.э. Попав в Италию в позднереспубликанское время, эта посуда становится популярной и распространяется по всему Средиземноморью, на несколько столетий становясь господствующим типом столовой посуды. Процесс ее изготовления был отработан до совершенства, производство было массовым и строго стандартизированным.

Тем не менее данные письменных источников, содержащих информацию о технологиях производства краснолаковой керамики, крайне скудны. А. Кинг [1] обращает внимание на термин "samiandum", который появляется в росписи археологического памятника La Graufesenque при описании занятых в керамическом производстве рабов. Проанализировав свидетельства античных авторов, Кинг достоверно расшифровывает "samiandum" как технологический процесс приготовления жидкого покрытия или "лака" перед нанесением его на сосуд. Однако более подробного описания рецептуры и этапов производства краснолаковой керамики обнаружено не было.

Высокая степень сохранности керамического материла в различных природных условиях делает краснолаковую керамику важным хронологическим и экономическим маркером. В связи с этим крайне важны углубленные исследования особенностей технологий изготовления краснолаковой керамики, дающие дополнительную информацию об особенностях изготовления, составе и структуре материала предметов, сходстве и различиях технологических процессов в разных регионах.

Ранее проводились исследования технологий изготовления сигиллаты по моделированию температуры и вида обжига, а также изучались вопросы применения различного типа глин для достижения необходимых характеристик лакового слоя [2–9]. Однако полного воспроизведения параметров

лакового слоя (особенности состава лака относительно керамической основы, толщина, морфология и прочее), как на античных образцах, достоверно никому из исследователей достичь не удалось, в связи с чем реконструкция технологии изготовления краснолаковой керамики остается актуальной задачей.

В данной работе представлено исследование объектов позднеэллинистического и раннеримского времени, происходящих с территории Боспорского царства, а именно краснолаковой керамики трех групп – понтийской, боспорской и восточной сигиллаты, произведенных в различных центрах.

Ранее проводились предварительные исследования по оценке эффективности предложенной методики измерений [10] и сравнительному анализу групп боспорской и понтийской сигиллаты [11].

Цель настоящей работы – обобщить технологические параметры, полученные в результате комплексных исследований изделий трех производственных центров – восточной, понтийской и боспорской сигиллаты, и предложить проект реконструкции исторических технологий изготовления античной краснолаковой керамики данных регионов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований были отобраны образцы боспорской, понтийской и восточной сигиллаты A, B и C из раскопок столицы Боспорского царства – Пантикапея (современный г. Керчь) экспедицией ГМИИ им. А.С. Пушкина под руководством В.П. Толстикова в 1995–2006 гг. Все образцы входят в фонд вспомогательной коллекции, хранящейся на базе Боспорской (Пантикапейской) экспедиции ГМИИ им. А.С. Пушкина.

Восточная сигиллата

В конце 1950-х гг. в итоговой публикации материалов из Самарии К. Кеньон было предложено нейтральное по смыслу обозначение выделенных в начале XX в. групп восточной *terra sigillata*. Три уже известные группы керамики – условно “пергамская”, “самосская” и Чандарли – получили названия соответственно восточная сигиллата A (*Eastern Sigillata A* – **ESA**), B (**ESB**) и C (**ESC**) [12]. Эти термины, к началу 60-х гг. XX в. вошедшие в научный оборот, являются общепризнанными до настоящего времени.

Восточная сигиллата A – высококачественная столовая керамика, изготовленная из плотной бежевой глины и покрытая ярко-красным, иногда буро-красным лаком. Эта позднеэллинистическая группа керамики производилась в Сирии, скорее всего в Антиохии. ESA была одной из основных групп средиземноморской посуды для I в. до н.э. Ее присутствие в Северном Причерноморье, в том числе на Боспоре, фиксируется повсеместно. Наиболее распространенными были тарелки формы 4 по классификации Дж. Хейса [13], которые, возможно, послужили прототипами тарелок боспорской сигиллаты [14].

Восточная сигиллата B – сосуды, изготовленные из красно-коричневой или красно-розовой неплотной глины, слоистой в изломе, с большим количеством слюды в тесте. Лак – оранжево-красного цвета, густой, обычно полностью и равномерно покрывает поверхность изделия. Для некоторых сосудов характерно и так называемое “двойное покрытие” [13, 15], причем для более поздней ESB2 оно часто “маскируется” толстым слоем лака. Некоторые экземпляры в результате обжига приобрели характерный блеск (возможно, это было сделано специально для имитации металлического покрытия). Но подавляющее число сосудов имеет матовую поверхность. Местом производства этой группы посуды считается г. Траллы на территории современной южной Турции. Эта керамика массово присутствует в памятниках I в. н.э., будучи основной импортной посудой в регионе.

Восточная сигиллата C, или керамика Чандарли, – одна из наиболее широко распространенных групп средиземноморской столовой посуды. Она производилась в мастерской Чандарли неподалеку от Пергама, открытой в начале XX в. З. Лешке [16]. Характерные особенности керамики из этой мастерской – толстые стенки, хороший обжиг и отпечатки прокладок круглой формы, которые помещались между обжигаемыми сосудами. Наибольшее распространение эта группа керамики получает во II–III вв. н.э., когда она замещает на средиземноморских и причерноморских рынках восточную сигиллату B.

Боспорскаяя сигиллата

Боспорская сигиллата – наиболее распространенная группа краснолаковой керамики на территории Боспорского царства позднеэллинистического и раннеримского времени, которая была исследована в [14, 17, 18].

Боспорская сигиллата изготовлена из глины различных оттенков коричневого и розово-красного цветов, визуально в черепке определяются примеси известняка, железистых частиц и редкой мелкой слюды [18]. Мастерские по изготовлению боспорской сигиллаты еще не открыты, но, вероятно, они находились в Пантикапее [14, 17, 18].

Боспорская сигиллата отличается широким диапазоном форм открытых сосудов, предназначенных главным образом для сервировки стола (тарелки, блюда, миски, чаши и солонки). Многие из них имитировали широко распространенные формы

чернолаковой керамики и краснолаковой посуды группы ESA [18]. Производство боспорской сигиллаты продолжалось со второй половины II в. до н.э. и как минимум до конца I в. до н.э.–начала I в. н.э., когда она сменилась понтийской сигиллатой [14]. Вполне вероятно ее производство и в римское время, во всяком случае в I в. н.э.

Понтийская сигиллата

Эта группа краснолаковой керамики (*Pontic sigillata*), массово представленная в причерноморских памятниках I–III н.э., известна в Средиземноморье, хотя и в незначительных объемах. Центры производства этой группы столовой посуды пока не выделены [13, 19], но, возможно, часть из них располагалась в северо-западном Причерноморье на территории современной Румынии. Понтийская сигиллата не гомогенна, разделяется на несколько групп, вероятно, соответствующих разным центрам производства или крупным мастерским. Наибольшее распространение получила понтийская сигиллата А (*Pontic sigillata A*), появившаяся не позднее второй четверти I в. н.э. и вытеснившая боспорскую сигиллату с боспорского рынка [19]. Массовое присутствие сосудов этой группы фиксируется минимум до середины III в. н.э.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновская томография (РТ)

Исследования внутреннего строения фрагментов керамики методом РТ проводили на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI) на трубке открытого типа с размером вокселя 7–12 мкм. Параметры напряжения и тока подбирали с целью получения высокого разрешения (размер вокселя) и варьировали в зависимости от объема проб.

Теневые проекции регистрировали позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы 2048 × 2048 пикселей, размером пикселя 200 × 200 мкм, динамическим диапазоном 16 бит и сцинтиллятором на основе CsI:Tl. Для реконструкции томографических сечений использовали программный пакет ef X-CT. Визуализацию данных и расчет пористости и включений осуществляли с помощью программного пакета Volume Graphics studio 3.5.1. Минимальный объем для расчета соответствовал размеру вокселя полученных данных. Для оценки объема включений минимальное значение ослабления выбирали по включению, наименее контрастному относительно керамической основы. Часть включений имела равный или меньший контраст с основой образцов и в расчете не учитывалась. Расчет пор и включений проводили для полного объема образцов.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА)

Крупномасштабное РФлА-картирование проводилось по всей области поперечного шлифа. Анализ выполнен на микрофлуоресцентном спектрометре M4 Tornado (Bruker) с шагом 20 мкм. Во время эксперимента ускоряющее напряжение рентгеновской трубки составляло 50 кВ, ток – 300 мкА. Для фокусировки в спектрометре M4 Tornado используется поликапиллярная линза, фокусирующая в заданную точку поверхности исследуемого образца излучение рентгеновской трубки в пятно диаметром 25 мкм. Вакуумирование камеры образца (20 мбар) дает возможность проводить РФлА химических элементов начиная с Na. Анализ полученных карт распределения элементов проводился с использованием программного обеспечения M4 Tornado.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследование фазового состава объектов осуществлялось методом порошковой дифракции в геометрии “на пропускание” на станции “Белок/РСА” Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов”.

В исследованиях использовался способ крепления артефактов в криопетле с помощью апейзона. Регистрация двумерных дифрактограмм проводилась с использованием позиционно-чувствительного детектора Rayonix SX165, располагавшегося на расстоянии 80 мм от образца перпендикулярно падающему рентгеновскому пучку при комнатной температуре. Длина волны падающего монохроматического излучения составляла 0.75 Å, размер пучка фотонов – 400 × 400 мкм^2, время измерения одной дифракционной картины – 2 мин. Получаемые двумерные картины приводились к стандартному для порошковых дифрактограмм виду $I(2\theta)$ за счет азимутального интегрирования в программе Dionis. Определение фазового состава проводилось с использованием базы данных PDF-4+ с помощью метода корундовых чисел.

Растровая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализом

Для проведения исследований были изготовлены поперечные шлифы образцов (шлифовка P1800 и P2500, финишная полировка P4000).

Основной элементный состав керамической основы изделий определяли методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (**РЭМ/ЭРМ**). На поверхность образцов наносили токопроводящую пленку аморфного углерода при помощи термического распыления с использованием установки Leica EM ACE600 (Leica Microsystems)

для снижения накопления статического заряда вследствие низкой проводимости материала. Для анализа основного состава керамического теста спектры ЭРМ были получены от центральных областей шлифов, вне приповерхностных областей лаковых слоев, которые могут заметно отличаться по составу от основы. Данные о составе определяли усреднением результатов пяти измерений. РЭМ/ЭРМ-исследования проводили с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific), оборудованного системой ЭРМ (EDAX), при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума (10^{-4} Па). Обработку спектров ЭРМ осуществляли с помощью программного обеспечения TEAM (EDAX). Полученные данные считаются полуколичественными, так как суммарное содержание идентифицированных элементов приводится к 100%. Чувствительность метода составляет 0.1–0.5 мас. %.

Просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализом (ПЭМ/ЭРМ) и электронная дифракция (ЭД)

Исследования методами ПЭМ/ЭРМ и электронной дифракции выполнялись на просвечивающем электронном микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оснащен системой ЭРМ (Bruker) для определения химического состава образцов, приставкой просвечивающе-растрового режима и широкоугловым детектором темного поля для получения изображений с Z-контрастом. Разрешающая способность прибора по точкам составляет 2.5 Å, по линиям – 1.02 Å. Электронная дифракция проводилась при ускоряющем напряжении 200 кВ с использованием апертуры размером 200 нм.

Для ПЭМ- и ЭД-исследований лаковых образцов были изготовлены поперечные ламели. На первом этапе образец механически утоняется до толщины 20–40 мкм. Дальнейшее утонение проводится ионами аргона (Ar^+) в установке 691 PIPS (GATAN) при ускоряющем напряжении 5 кВ до образования отверстия. Финальную полировку осуществляли с использованием ионов при понижении энергии до 0.1 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская томография позволяет оценить ряд значимых технологических параметров, отражающих особенности изготовления изделий: размеры и процентное содержание пор и включений, а также неоднородность керамического материала по обнаруживаемым на томографических сечениях крупным областям различного контраста по электронной плотности (рис. 1а).

Для сопоставления групп восточной, понтийской и боспорской керамики данные о размерах (равновесное среднее – медианы, $\times 10^{-5}$ мм^3) и процентном содержании пор и включений представлены в виде блочных диаграмм размаха (рис. 2). Значимые технологические дефекты – крупномасштабные полости – в расчетах медианы и максимальных размеров пор не участвовали.

Группы близки по процентному содержанию включений, но существенно различаются по их размерам: включения для образцов восточной ($1.8 \cdot 10^{-5}$мм^3) и понтийской сигиллаты ($1.5 \cdot 10^{-5}$мм^3) на порядок меньше в сравнении с боспорскими ($52.6 \cdot 10^{-5}$мм^3), что говорит о менее качественной подготовке глиняного сырья последних.

Наиболее пористыми оказались объекты боспорской группы, процентное содержание пор для которой в среднем составило 4% в сравнении с 1.8% в случае понтийской и 2.4% для восточной группы. По медианному объему пор группы практически идентичны, за исключением нескольких объектов. В качестве примера на рис. 1 представлены поперечные томографические сечения с указанием пор в объеме для предметов различных регионов.

Для ряда восточных и понтийских объектов характерна неоднородность материала: тонкие поглощающие слои, хаотично расположенные в объеме

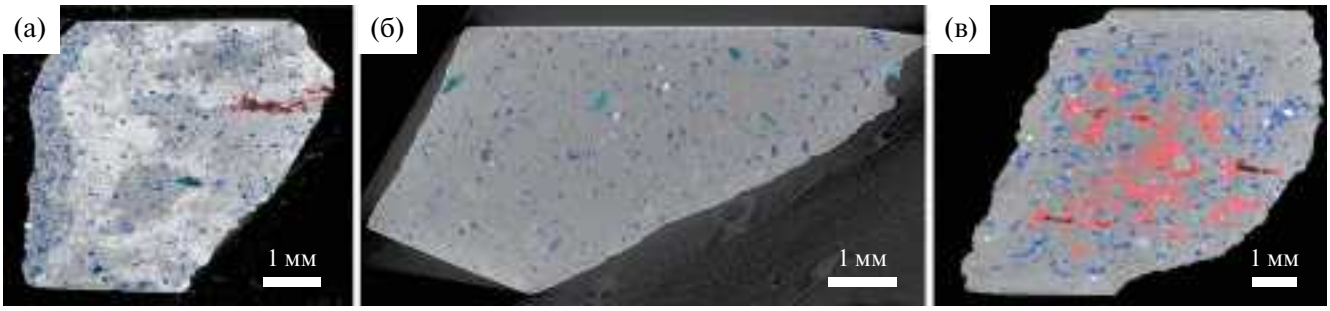

Рис. 1. Томографические сечения с указанием пор в объеме для образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

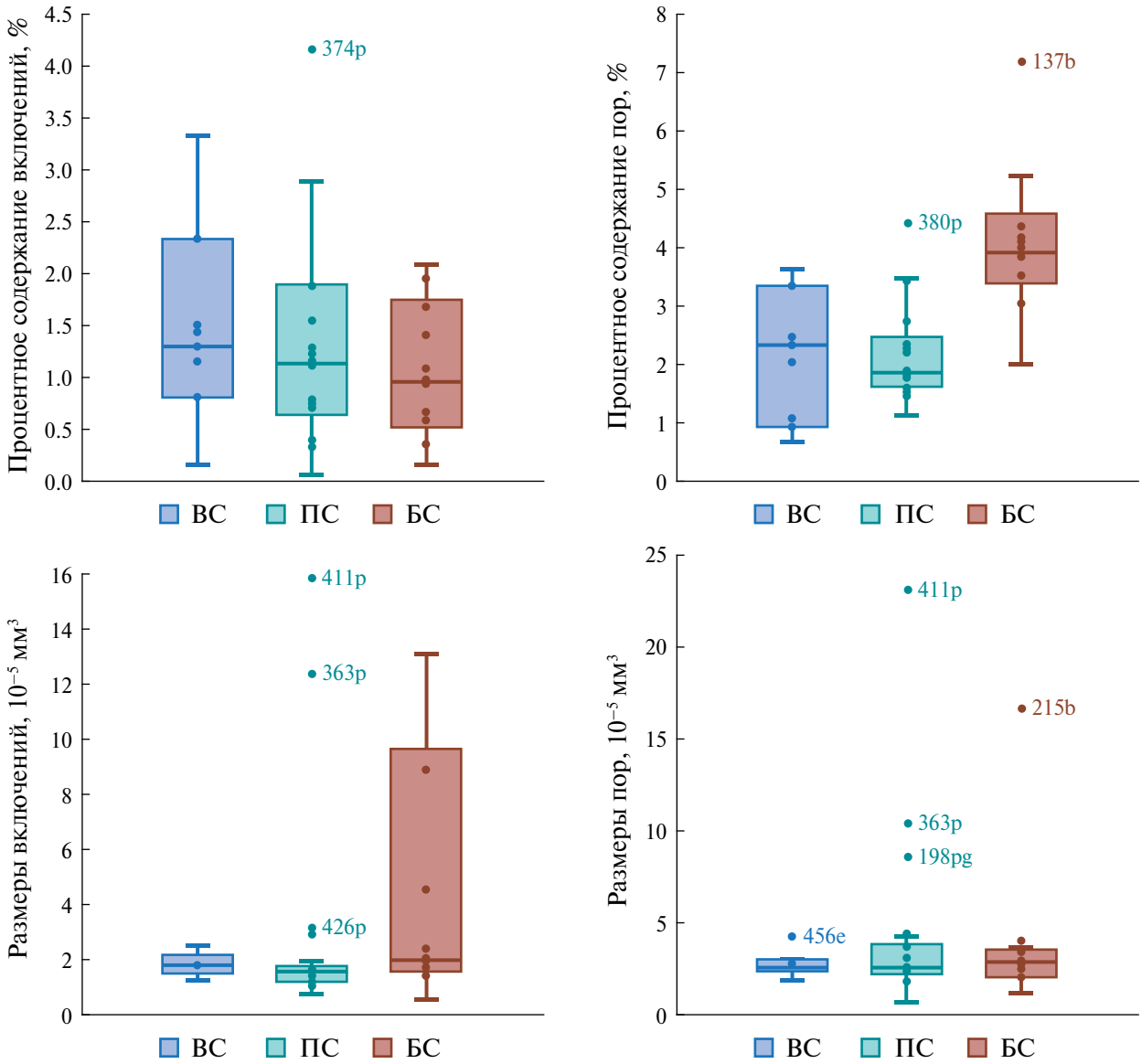

Рис. 2. Диаграммы размаха по данным РТ о размерах и процентном содержании пор и включений.

проб (подобно рис. 1а), что может быть результатом замешивания двух типов глин.

Крупномасштабное РФлА-картирование распределения элементов (рис. 3) дает дополнительный ряд параметров, характеризующих (не)однородность керамического материала.

Присутствие большого количества частиц Si в образцах всех производственных центров является признаком использования в качестве отощителя кварцевого песка.

Максимальные размеры включений указывают на дисперсность глиняного сырья: размеры частиц значительно более крупные для боспорской сигиллаты в сравнении с остальными регионами, что подтверждается данными РФА о содержании кварца и РТ о размерах включений и означает более грубую степень помола

Неоднородность распределения Ca и Fe (рис. 3а) в массе образцов, вероятно, является результатом использования в качестве сырья двух типов глин – известковой и железистой, которые замешивались для придания изделию необходимых свойств, более подробно обсудим их ниже. Такие неоднородности обнаружены для большинства объектов восточной группы и ряда понтийских предметов.

Рентгенофазовый анализ. Минералогический состав керамической основы, с одной стороны, характеризует тип глиняного сырья и присутствующих отощителей, с другой – является маркером температуры обжига по сохранившимся фазам, имеющим определенную температуру разложения.

Боспорская сигиллата преимущественно характеризуется отсутствием в составе объектов кальцита, за исключением нескольких образцов, причем содержание данного минерала не превышает 3%. В совокупности с данными элементного состава о низком содержании кальция (РЭМ/ЭРМ ~4.2 мас. %) можно сделать вывод об использовании неизвестковой низкотемпературной глины. Особый интерес представляет присутствие во всех боспорских объектах мусковита, разложение которого происходит при температуре от 500 до 1000°C. Наличие данного минерала показывает, что температура обжига была ниже 1000°C, а большое процентное содержание данной фазы (до 36%) говорит о нахождении не в пограничном температурном диапазоне. Полевые шпаты в этой группе представлены альбитом (~19.1%), присутствуют кальцит (~1%), гематит (~1.5%), мусковит (~16.9%) и кварц (~48.2%). Присутствие кварца отражает использование отощителя – кварцевого песка, причем его содержание наибольшее именно для данного производственного центра.

Понтийская сигиллата характеризуется по данным РЭМ/ЭРМ как известковая: содержание кальция ~18.1 мас. %. В составе этой группы для большинства образцов появляется и кальцит, разрушение которого происходит при температуре ~900°C. Так как глина известковая, можно сделать предположение об изначальном присутствии кальцита и его разложении в процессе обжига в ряде образцов с более низким содержанием кальция по данным РЭМ/ЭРМ. Ввиду наличия объектов с сохранившейся фазой кальцита можно сделать вывод о пограничной температуре обжига ~800–900°C. Таким образом, для объектов с более низким содержанием кальцита разложение данного минерала уже произошло, а для объектов с более крупными кристаллитами этого не случилось. Кроме того, в составе одного из образцов (№ 411р) присутствуют мусковит и кальцит одновременно, что может являться признаком, что температура обжига для данного объекта была гарантированно ниже 900°C. Еще одна особенность проявилась при изучении образца 77р: присутствие 2% кристобалита – высокотемпературной модификации кварца, образующейся в температурном диапазоне 850–1000°C. Полевые шпаты в данной группе представлены альбитом (~31%), присутствуют кальцит (~4%) гематит (~12%), диопсид (~10%), акерманит (~4%) и кварц (~38%).

Восточная сигиллата характеризуется по данным РЭМ/ЭРМ как известковая: содержание кальция ~22.9 мас. %. Причем кальцит, имеющий температуру разложения 900°C, отсутствует. Аналогично понтийской группе предполагаются его изначальное присутствие в глине и разложение при обжиге с температурой выше 900°C. Кроме того, мусковит присутствует только в одном объекте в

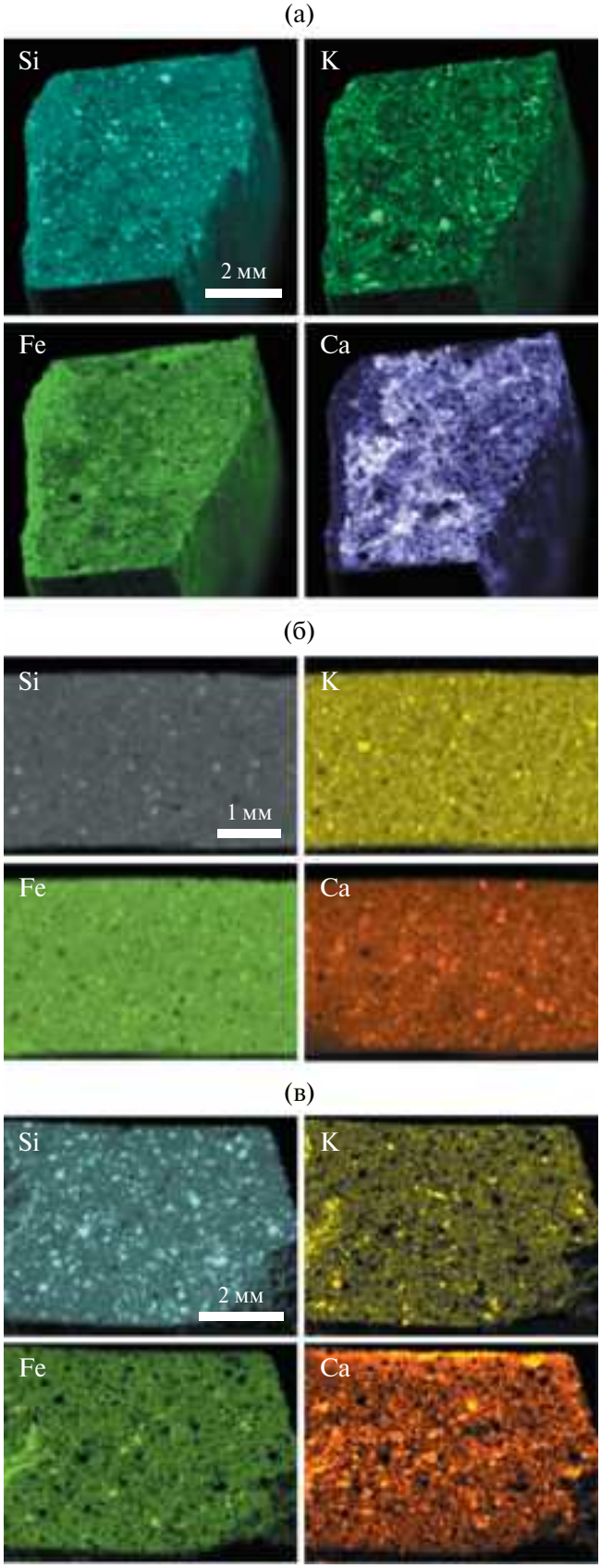

Рис. 3. РФлА-карты распределения элементов для образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

крайне малом содержании – 3%. Совокупность изложенных фактов указывает на температуры обжига ~1000°С. Полевые шпаты в данной группе представлены минералами групп альбит–анортит (~30.5%) и микроклин–санидин–ортоклаз (~3%), присутствуют клинопироксены (~28.5%), ортопироксены (~1%), гематит (~2%), мусковит (~1.5%) и кварц (~26.5%). Количество отощителя – кварцевого песка – самое низкое в сравнении с другими группами.

По совокупности изложенных фактов результаты РФА анализа позволяют сделать вывод о температурных интервалах обжига изделий: для восточной сигиллаты она могла составлять ~1000°С, для понтийской чуть ниже – 850–900°С, а для боспорской – в промежуточных значениях интервала 500–900°С.

РЭМ/ЭРМ. Метод РЭМ дает возможность выделить характеристики лакового слоя как с точки зрения степени остеклованности, так и особенностей его состава в сравнении с керамической основой.

На рис. 4 представлены морфологически разные изображения лакового слоя, характерные для изучаемых производственных центров и демонстрирующие их технологические различия.

Морфологические параметры (однородность структуры, пористость, присутствующие частицы) отражают, во-первых, степень помола и фильтрации суспензии в зависимости от размера присутствующих частиц. Во-вторых, различную степень остеклованности, которая зависит как от состава исходной глины и добавления флюсов (например, калиевого поташа), так и от температур, достигаемых при обжиге.

Сравнив состав лакового слоя и основы, можно выделить ряд принципиально важных с технологической точки зрения параметров (рис. 5):

– повышение содержания K свидетельствует о добавлении калиевого поташа в качестве флюса для лучшего стеклования суспензии;

– значительно меньшее содержание Ca в сравнении с основой может быть связано с необходимостью сравнять коэффициенты теплового расширения для минимизации растрескивания и отслоения лака;

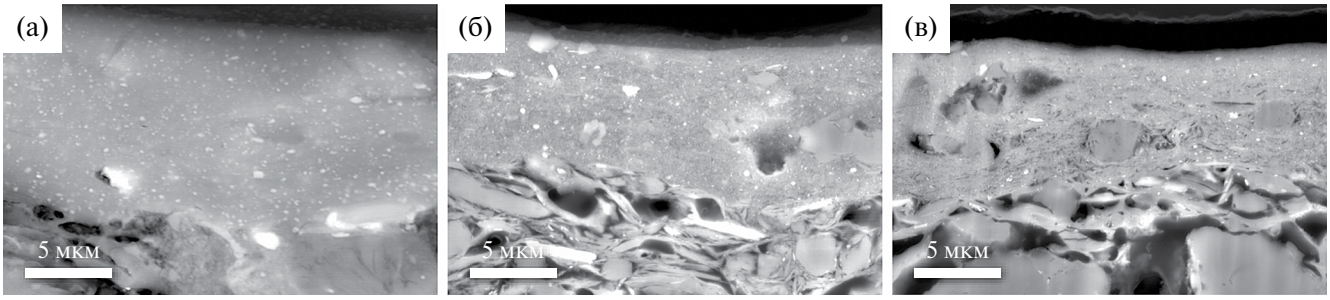

Рис. 4. РЭМ-изображения морфологии лакового слоя образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

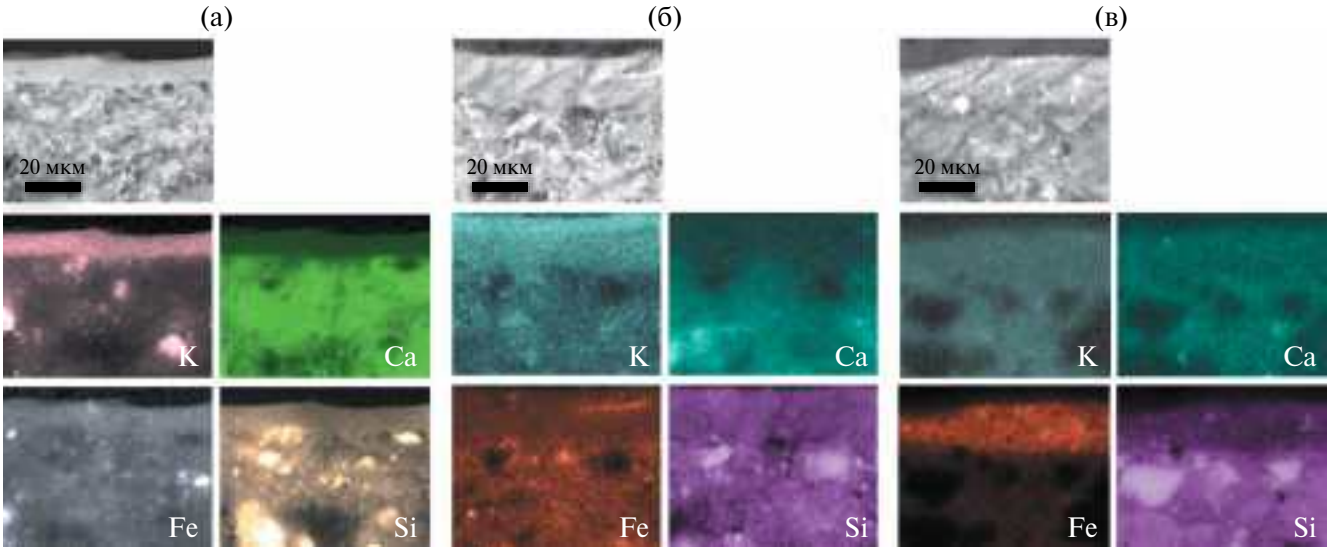

Рис. 5. РЭМ/ЭРМ-картирование распределения элементов для образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

– повышение содержания Fe указывает на добавление красящего пигмента на основе железа для придания изделию типичного для данного вида посуды терракотового цвета;

– понижение содержания Si может быть результатом удаления в ходе вымачивания и фильтрации глины кварцевого песка.

Исходя из приведенных результатов можно проанализировать особенности изготовления лаковой суспензии для различных производственных центров.

Для объектов восточной сигиллаты выполняются все перечисленные выше параметры: существенное увеличение содержание калия в лаковом слое (на ~12 мас. %) и добавление железосодержащего пигмента (разница состава относительно основы ~7 мас. %), уменьшение содержания Ca в лаковом слое (на ~20 мас. %) и меньшее содержание Si в составе лака (на ~9 мас. %).

В изделиях понтийской сигиллаты в целом выдержаны основные технологические параметры, обеспечивающие качество лакового слоя, но в меньшей степени: разница по содержанию K составляет ~5 мас. %, по содержанию Ca – 14 мас. %. Однако отсутствует такая значительная разница по Fe (в данном случае она составляет ~3 мас. %), что говорит о вероятном отсутствии добавленного красящего пигмента и использовании естественно ожелезненной глины.

Изделия боспорской сигиллаты наименее качественны среди выделенных групп: отсутствуют признаки добавления остекловывающих компонентов на основе K, нет разницы в содержании Ca. Однако увеличение в лаке концентрации Fe на ~11 мас. % говорит об использовании добавленного пигмента, а разница в содержании Si на ~7 мас. % – о проведении процедуры фильтрации от песка. Но, возможно, ввиду использования высокозапесоченной глины содержание Si все же остается самым высоким среди изучаемых групп и влияет на качество лакового слоя.

ПЭМ/ЭРМ. Для дальнейшей оценки качества лакового слоя были проведены его исследования методом ПЭМ. Для изучения выбраны наиболее репрезентативные объекты каждого производственного центра.

В данном случае особое внимание уделялось присутствующим микропримесям – размерам и особенностях распределения, на основании чего можно рассуждать о естественном их происхождении или искусственном добавлении для придания необходимых свойств изделию. Важным фактором является и обнаружение глинистых минералов – признак плохой степени стеклования и относительно низкой температуры обжига.

На рис. 6 представлено сравнение особенностей микроструктуры лакового слоя, демонстрирующее для восточной сигиллаты хорошо остеклованный слой с новообразованными кристаллитами, а для понтийской и боспорской групп – присутствие слоистых глинистых минералов, имеющих относительно низкую температуру деструкции слоистой структуры – 700–900°C (в некоторых случаях от 500°C).

Во всех объектах были обнаружены железистые частицы (рис. 7), однако их размеры и характер распределения различаются, что позволяет сделать предположения об их природе и назначении с точки зрения технологического процесса:

– восточная сигиллата: большое количество железистых включений однородного распределения говорит о добавлении красящего вещества тонкого помола;

– понтийская сигиллата: железистые включения значительно меньших размеров и их небольшое количество скорее всего указывают на использование ожелезненной глины с естественными примесями;

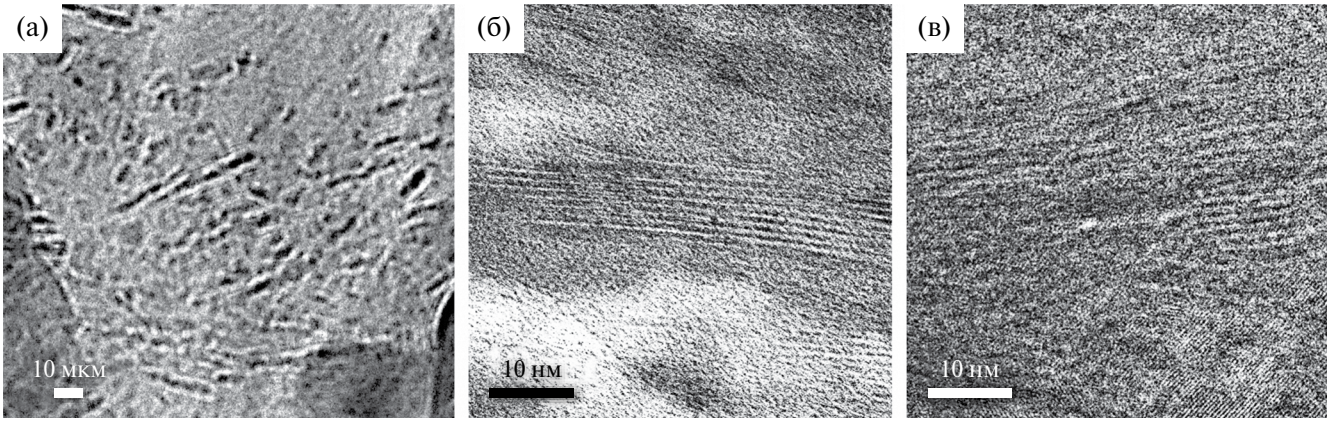

Рис. 6. ПЭМ-изображения особенностей микроструктуры лакового слоя: нанокристаллы шпинели в образце восточной сигиллаты (а), глинистые минералы в образцах понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

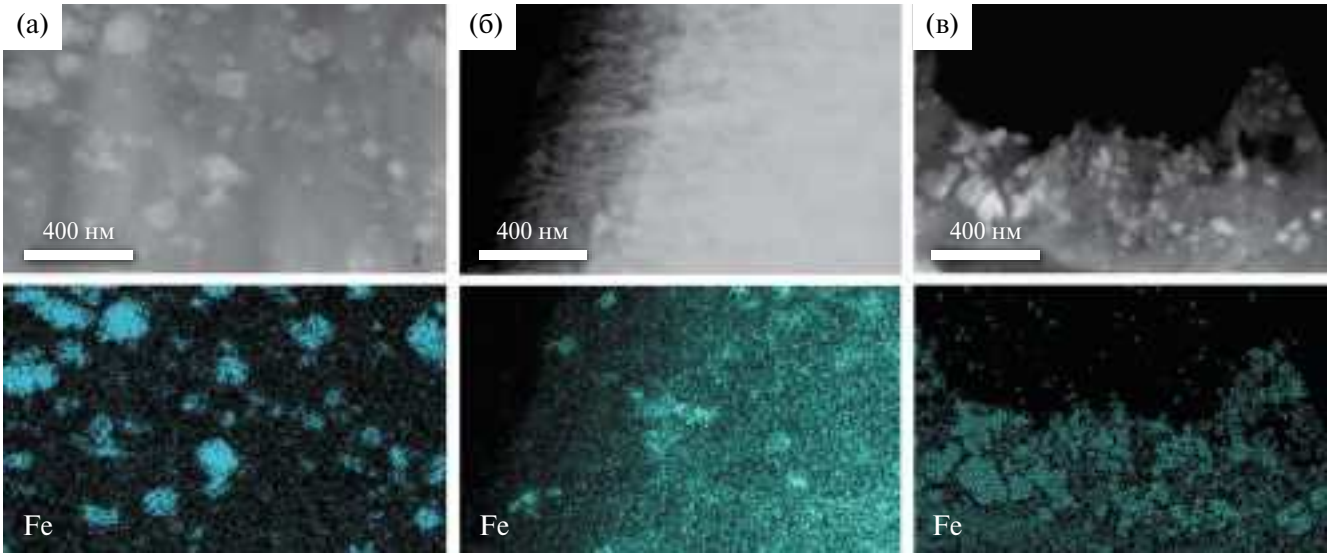

Рис. 7. ПЭМ/ЭРМ-картирование распределения железа в лаковом слое образцов восточной (а), понтийской (б) и боспорской (в) сигиллаты.

– боспорская сигиллата: большое количество железистых включений широкого диапазона форм и размеров означает добавление красящего пигмента, однако более грубого помола в сравнении с восточной сигиллатой.

Особый интерес представляют включения с точки зрения определения их фазы. В образце восточной сигиллаты обнаружены игольчатые кристаллы, имеющие преимущественно выделенное направление ориентации (рис. 6а). Дифракция от области с кристаллитами показала наличие фазы шпинели, причем размеры и характер распределения кристаллов указывают на то, что это новообразованные в процессе обжига фазы. Исходя из литературных данных при высоких температурах (выше 900–1000°C) разложение иллитовой глины может вызвать рост высокотемпературных фаз, таких как муллит или шпинель.

Железистые частицы, описанные выше для образца восточной сигиллаты, были идентифицированы как кристаллы магнетита, образование которого возможно из гематита при температуре 500–600°C в восстановительных условиях. Ввиду почти черного цвета данного минерала изделие приобретает соответствующий темный цвет в отличие от гематита, который дает терракотовый окрас.

ОБСУЖДЕНИЕ

Среди образцов изучаемых производственных центров (табл. 1) наиболее качественными оказались объекты восточной сигиллаты. Для их изготовления использовалась хорошо подготовленная мелкодисперсная глина. Мастера применяли особый технологический прием, имеющий определяющее значение с точки зрения сохранности лакового слоя, – добавление более тугоплавкой известковой глины в керамическую основу, что предотвращает растрескивание и отслоение лака в процессе охлаждения. Лаковый слой изготавливался из еще более мелкодисперсной фракции глины с добавлением калийсодержащего препарата (вероятно, калиевого поташа, содержащегося в золе растений) для лучшего остекловывания. Характерный оттенок достигался добавлением пигмента на основе оксида железа.

В изделиях понтийской сигиллаты в целом выдержаны основные критерии качества, но в меньшей степени в сравнении с восточной группой. На хорошую остеклованность лакового слоя повлияло добавление калийсодержащего препарата. В некоторых случаях аналогично восточной сигиллате в состав керамической основы добавлялась более тугоплавкая известковая глина. Однако в отличие от других регионов для достижения характерного терракотового цвета лакового слоя использовалась естественно ожелезненная глина без добавления дополнительных красящих пигментов.

Наименее качественными оказались изделия боспорской сигиллаты. Для изготовления керамической основы использовалась более крупнодисперсная глина, а в лаковом слое сохранились частицы кварцевого песка, что говорит о менее качественной подготовке глиняного сырья. Кроме того, не было достигнуто характерного остекловывания лакового слоя из-за отсутствия в его составе специальных добавок. Не наблюдается замешивания двух типов глин, которое могло бы предотвратить растрескивание лакового слоя, что также существенно повлияло на его сохранность. Однако,

Таблица 1. Проект рецептуры краснолаковой керамики восточной, понтийской и боспорской сигиллаты

		Восточная сигиллата	Понтийская сигиллата	Боспорская сигиллата
Керамическая основа		Мелкодисперсная глина со средним размером включений $1.8 \cdot 10^{-5}$мм^3 (восточная сигиллата), $1.5 \cdot 10^{-5}$мм^3 (понтийская сигиллата). Замешивание известковой и железистой глин (часто для восточной группы, реже для понтийской)		Крупнодисперсная глина со средним размером включений $52.6 \cdot 10^{-5}$мм^3
Минеральные включения (отощители)		Преимущественно кварцевый песок (РФА: 26.5%) и полевые шпаты (РФА: 33.5%)	Преимущественно кварцевый песок (РФА: 38%) и полевые шпаты группы альбит–анортит (РФА: 31%)	Преимущественно кварцевый песок (РФА: 48.2%), полевые шпаты группы альбит–анортит и ортоклаз (РФА: 19.1 и 7.7% соответственно)
Лаковый слой	Морфология	Хорошо остеклованный	Остеклованный с редкими порами и сохранившимися глинистыми минералами	Плохо остеклованный с порами и включениями кварцевого песка и сохранившимися глинистыми минералами
	Остекловывающий компонент	Добавление калийсодержащего препарата (вероятно, калиевый поташ, содержащийся в золе растений – разница относительно основы составляет ~12 мас. % для восточной и ~5 мас. % для понтийской сигиллаты)		Не добавлялся остекловывающий препарат на основе K (разница относительно основы составляет в среднем <0.5 мас. %)
	Красящий пигмент	Добавление железосодержащего препарата в качестве пигмента (разница относительно основы ~7 мас. %)	Отсутствует добавленный красящий пигмент на основе Fe, а для достижения характерного терракотового цвета с использовалась естественно ожелезненная глина	Красящий пигмент на основе Fe присутствует, причем в большем количестве в сравнении с другими регионами (разница относительно основы составляет ~11 мас. %)
Предотвращение отслоения лакового слоя		Предполагается добавление более тугоплавкой известковой глины в керамическую основу с целью сравнения коэффициентов теплового расширения основы и лакового слоя для предотвращения растрескивания и отслоения лака в процессе охлаждения		
Температура обжига		Вероятно, составляла ~1000°C	В диапазоне 850–900°C	Наименьшая в сравнении с остальными регионами – в промежуточных значениях интервала 500–900°C

несмотря на то что боспорские мастера не владели всеми тонкостями работы с керамическим материалом, они соблюдали визуальные характеристики и для достижения терракотового цвета добавляли красящий пигмент на основе оксида железа, причем в большем количестве в сравнении с другими регионами.

Кроме того, одним из важнейших критериев качества оказалась температура обжига. Оптимальные температуры использовали мастера восточной сигиллаты – около 1000°C. В случае понтийской и боспорской керамики обжиг происходил в более низком температурном диапазоне – 850–900 и 500–900°C соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе комплексных естественно-научных исследований получена новая историко-технологическая информация, существенно расширяющая понимание особенностей технологий, характерных для производственных центров восточной, понтийской и боспорской сигиллаты. Выявлены ранее неизвестные детали подготовки исходного сырья для изготовления керамических изделий с красным лаком, обнаружение которых было невозможным без применения естественно-научного подхода.

Результаты исследований позволили выделить критерии качества изделий, реконструировать исторические рецептуры и охарактеризовать технологический уровень крупных производственных центров восточной сигиллаты и более локальных понтийских и боспорских мастерских.

Выводы о технологических приемах, используемых мастерами различных регионов, хорошо согласуются с историческим контекстом. Техника изготовления краснолаковой керамики зародилась именно в восточных регионах (Сирия и Малая Азия) и далее получила распространение как в качестве экспортной продукции, так и прообраза для воспроизведения в локальных производственных центрах, одними из которых были мастерские боспорской и понтийской сигиллаты. Несмотря на то что в целом их качество ниже, отметим, что мастера – производители понтийской сигиллаты – смогли соблюсти практически все параметры, важные с точки зрения качества изделия. Однако боспорская группа отстает по соблюдению технологических параметров, что существенно сказалось на сохранности изделий и их внешних характеристиках. Данный факт еще раз подтверждает гипотезу возникновения боспорской сигиллаты как “импортозамещения” продукции крупных производственных центров, сообщение с которыми было недоступно из-за блокады римлянами черноморских проливов в ходе войн Митридата Евпатора с Римом.

Работа выполнена при поддержке Российской Федерации в лице 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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *King A.* // Britannia. 1980. V. 11. P. 139.
2. *Fabrizi L., Nigro L., Spagnoli F. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46 (2). P. 1640.
3. *Sciau P., Sanchez C., Gliozzo E. et al.* // Archaeol. Anthropol. Sci. 2020. V. 12. P. 211.
4. *Guarino V., De Bonis A., Grifa C. et al.* // Period. di Mineral. 2011. V. 80 (3). P. 455.
5. *Aloupi-Siotis E.* // Special Techniques in Athenian Vases / Ed. Lapatin K. Los Angeles: J. Paul Getty Museum, 2008. P. 113.
6. *Mirti P., Appolonia L., Casoli A.* // J. Archaeol. Sci. 1999. V. 26. P. 1427.
7. *Grifa C., Germinario C., De Bonis A. et al.* // J. Archaeol. Sci. Rep. 2019. V. 23. P. 291.
8. *Maggetti M.* Phase Analysis and its Significance for Technology and Origin, dans Archaeological Ceramics / Ed. Olin J.S., Franklin A.D. Washington: Smithsonian Institution Press, 1982. 121 p.
9. *Sciau P., Languille M.A., Dooryhee E. et al.* // Proceedings of the 7th European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC’03) / Ed. Prudêncio M.I. et al. Lisboa: Instituto Português de Arqueologia, 2005. P.
10. *Терещенко Е.Ю., Антипин А.М., Кварталов В.Б и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 4. С. 667. https://doi.org/10.31857/S0023476122040178
11. *Журавлев Д.В., Мандрыкина А.В., Смокотина А.В. и др.* // Российские нанотехнологии. 2023. Т. 18. № 5. С. 612. https://doi.org/ 10.56304/S1992722323050205
12. *Kenyon K.* // The Objects from Samaria. London: Palestine Exploration Fund, 1957. P. 281.
13. *Hayes J.W.* // Ceramica fine Romana nel Bacino Mediterraneo (tardo ellenismo e primo imperio), Atlante delle forme ceramiche II, Enciclopedia dell’arte antica, classica e orientale. Roma: Istituto della Enciclopedia Italiana, 1985. 406 p.
14. *Домжальски К., Журавлев Д.В.* // Боспор Киммерийский и варварский мир в период античности и средневековья. Материалы IV Боспорских чтений. Керчь. 2003. С. 89.
15. *Robinson H.S.* The Athenian Agora V: Pottery of the Roman Period, Chronology. Cambridge University Press, 1959. 163 p.
16. *Loeschcke S.* Sigillata-Töpfereien in Tschandarli: Bericht über die Ergebnisse einer Versuchsgrabung im Jahre 1911. Mann. 1912. 63 s.
17. *Domżalski K.* // Archeologia. 1997. V. 47. P. 95.
18. *Журавлев Д.В., Смокотина А.В.* // Боспорский феномен: Большие и малые города Боспорского царства. Круглый стол, посвященный 75-летию Е.А. Молева (1947–2021). Матер. междунар. науч. конф. СПб: ИПЦ СПбГУПТД, 2022. С. 288.
19. *Журавлев Д.В.* Краснолаковая керамика Юго-Западного Крыма первых веков н.э. (по материалам позднескифских некрополей Бельбекской долины). Симферополь.: МАИЭТ. 2010. Suppl. 9. 320 с.

ON THE TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF ANTIQUE RED-GLAZED POTTERY (BOSPORAN, PONTIC AND EASTERN SIGILLATA)

A. V. Mandrykina[a], D. V. Zhuravlev[a,b], P. V. Guryeva[a], E. S. Kovalenko[a], O. A. Kondratyev[a], D. N. Khmelenin[a], E. Yu. Tereschenko[a,*], E. B. Yatsishina[a]

[a] *National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow Russia*

[b] *State Historical Museum, Moscow, Russia*

**e-mail: elenatereschenko@yandex.ru*

Abstract. A comprehensive study of antique red-glazed pottery fragments (terra sigillata) belonging to the Pontic, Bosporan and Eastern groups has enabled the identification of distinctive technological characteristics of the slip layer and ceramic mass. The Eastern sigillata samples exhibited superior technological characteristics. The small size of the pores and inclusions is indicative of the utilisation of finely dispersed clay. Furthermore, the presence of a mixture comprising two distinct clay types was identified: a ferrous clay and a more refractory calcareous clay. The particular and likely meticulous preparation of the clay suspension for the slip layer production was indicated by the addition of a potassium-containing preparation, presumably potassium potash, to enhance the glazing of the layer, as well as an iron-containing pigment, probably ocher. The samples were fired at a temperature of approximately 1000°C. Pontic sigillata products were distinguished by the addition of potassium potash in accordance with Eastern techniques and the absence of a specially added pigment in the varnish mixture. The firing temperature was lower, falling within the range of 850–900°C.