
ИЗВЕСТКОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ИЗ КЛАДОК РАНИХ ХРАМОВ МАНГУПА И ЭСКИ-КЕРМЕНА

Анастасия Юрьевна Лобода

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
lobodaau@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4926-1140>*

Павел Иванович Калинин

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино, Россия
kalinin331@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7252-2997>*

Александр Максимович Антипин

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
antipin@physics.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8076-557X>*

Анастасия Викторовна Мандрыкина¹

Екатерина Андреевна Кузьмина²

Полина Викторовна Гурьева³

Екатерина Сергеевна Коваленко⁴

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

¹ *mandrykina_av@mail.ru*

² *katerina.kuzmina.88@list.ru*

³ *poli.b3@gmail.com*

⁴ *kovalenko_es@mail.ru*

Валерий Евгеньевич Науменко

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
byzance@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2590-6314>*

Эльзара Айдеровна Хайрединова

*Институт археологии Крыма Российской академии наук, Симферополь, Россия
khairedinovaz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1362-757X>*

Елена Юрьевна Терещенко⁵

Екатерина Борисовна Яцишина⁶

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁵ *elenatereschenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5035-6978>*

⁶ *yatsishina_eb@nrcki.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7652-7253>*

Аннотация. Представлены результаты изучения строительных растворов из кладок стен двух культовых сооружений Юго-Западного Крыма – Мангупской Большой трехнефной базилики и «Северного» храма на плато Эски-Кермен, возведенных в раннесредневековый период. Их стены сложены в технике трехслойной двупанцирной с забутовкой кладки, на известковом связующем растворе. Образцы растворов изучались методами рентгеновской томографии, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Все изученные образцы растворов отнесены к воздушной жирной известке и различаются по характеру и количеству 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: 1) большое количество толченой керамики с незначительной примесью ракушечника; 2) смесь кварца (мелкого песка), толченой керамики (цемянка), ракушечника и растений. Во всех образцах Мангупской базилики и в одном образце из Эски-Кермена обнаружено присутствие пирогенного арагонита с редкими примесями пирогенного кальцита, т.е. обнаружен относительно редкий вариант известкового цикла. В результате, отмечено, что за время экспозиции на воздухе и последующей археологизации состав строительных растворов может претерпевать значительные изменения.

Ключевые слова: Эски-Кермен, Мангуп, строительные растворы, растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, рентгеновская томография, рентгенодифракционный фазовый анализ

Благодарности: Исследования выполнены при финансовой 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). Количественный рентгено-фазовый анализ по методу Ритвельда выполнен в рамках госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

LIME MORTARS FROM THE STONEWORKS OF EARLY CHURCHES AT MANGUP AND ESKI-KERMEN

Anastasia Yu. Loboda

National Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia
lobodaau@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4926-1140>

Pavel I. Kalinin

Institute of Physico-Chemical and Biological Problems of Soil Science of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, Russia
kalinin331@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7252-2997>

Alexander M. Antipin

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
antipin@physics.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8076-557X>

Anastasia V. Mandrykina¹

Ekaterina A. Kuzmina²

Polina V. Guryeva³

Ekaterina S. Kovalenko⁴

National Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

¹ mandrykina_av@mail.ru

² katerina.kuzmina.88@list.ru

³ poli.b3@gmail.com

⁴ kovalenko_es@mail.ru

Valerii E. Naumenko

V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
byzance@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2590-6314>

Elzara A. Khairedinova

Institute of Archaeology of the Crimea of the Russian Academy of Sciences, Simferopol, Russia
khairedinovaz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1362-757X>

Elena Yu. Tereschenko⁵

Ekaterina B. Yatsishina⁶

National Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia

⁵ elenatereschenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5035-6978>

⁶ yatsishina_eb@nrcki.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7652-7253>

Abstract. This article presents the results of the research of technological mortars from the stoneworks of two religious buildings from the Early Mediaeval Period in the south-western Crimea. The walls of the big nave-and-two-aisles basilica at Mangup and the “northern” church atop of the plateau of Eski-Kermen were laid as three-layer double-shell masonry with rough-stone core and lime mortar. The mortar samples have been studied with X-ray tomography, X-ray phase analysis, and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray microanalysis. All the studied mortar samples have been classified as airy fat lime, of different nature and number of inclusions. The main inclusion in the samples from the basilica of Mangup, in all the cases, was coarse pebble sand. The samples taken from the church atop of the plateau of Eski-Kermen contained two types of inclusions: 1) large number of crushed ceramics with an insignificant admixture of coquina; 2) mixture of quartz (fine sand), crushed ceramics (*opus signinum*), coquina, and plants. All the samples taken from the basilica of Mangup and one sample from Eski-Kermen contained pyrogenic aragonite with rare admixtures of

pyrogenic calcite, as a relatively rare variant of the calcareous cycle. As a result, it was noted that exposure to air and subsequent archaeologizing can significantly change the composition of building mortars.

Keywords: Eski-Kermen, Mangup, building mortars, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray microanalysis, X-ray tomography, X-ray diffraction analysis

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Russian Federation through the Ministry of Science and Higher Education within the framework of the Federal Budget Grant Agreement no. 075-15-2023-010 dated 02.21.2023 (15.SIN.21.0024). Quantitative X-ray phase analysis using the Rietveld method was performed within the state assignment of the FSRC “Crystallography and Photonics” RAS.

Специалистами неоднократно отмечалась важность изучения вяжущих материалов, служащих для скрепления между собой камней, кирпичей или отдельных конструктивных элементов жилых домов, инженерных или архитектурных сооружений, а также для их отделки и гидроизоляции [4, с. 29]. Особый интерес представляют средневековые растворы и штукатурки. Их изучение позволяет получать информацию о древних строительных технологиях, а также имеет большое значение для проведения качественных реставрационных работ и сохранения объектов культурного наследия. Известно, что в средневековых «пещерных» городах Крыма преобладали каменные сооружения, от которых до наших дней дошли лишь руины, фундаменты и нижние ряды кладок. Независимо от функционального назначения и размеров построек строители использовали практически одинаковую технику кладки стен. Все стены – трехслойные, двупанцирные с внутренней забутовкой. Во многих из них зафиксированы остатки растворов на основе извести.

Известковый строительный раствор – это один из наиболее распространенных материалов, производимых человеком с древних времен [12]. Известь получали из горных пород, состоящих из карбоната кальция (CaCO_3). Как правило, это известняк – кальцит, реже, арагонит [14]. CaCO_3 при длительном обжиге с температурой, превышающей 700°C , переходит в оксид кальция (CaO). Этот материал называется негашеной известью. Чтобы придать негашеной извести цементирующие свойства, в нее добавляют воду, образуя гидроксид кальция (CaOH_2). Этот процесс называется гашением, и помимо вымачивания извести, ее также перемешивают и, в некоторых случаях, взбивают [2, с. 42]. По мере развития и совершенствования строительных технологий, на этом этапе приготовления раствора в известь добавляли множество дополнительных компонентов: песок, глину, золу, навоз, пепел и т.д. Они были необходимы для того, чтобы сделать известь более густой и предотвратить сжимание раствора при усыхании, в том числе, чтобы уберечь его от растрескивания. Без 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 [8, с. 146]. По цвету византийские растворы варьируются от серого до розового, в зависимости от наполнителя. Часто использовавшаяся битая толченая керамика и керамическая пыль (цемянка) придавали раствору розоватый оттенок. Такой рецепт восходит к римской эпохе и описан у Витрувия. Крошка кирпича укрепляла раствор, придавая ему при этом особую вязкость [8, с. 145].

Растворы, использовавшиеся строителями в «пещерных» городах Крыма, исследовались только в 1948 г. А. В. Виннером. Взятый тогда на анализ настенный грунт из Большой трехнефной базилики Мангупского городища показал, что в качестве примесей в штукатурку добавляли мелкий кварцевый песок, мелко нарубленную солому и частички древесного угля [1, с. 29]. На сегодняшний день известны результаты исследований растворов и из других памятников Юго-Западного Крыма – византийских городов Херсона и Алустана. И. Л. Занчко-Яворский, изучивший в 1960-х годах 11 образцов раствора из производственных, оборонительных и культовых средневековых сооружений Херсона, отметил практику рационального применения воздушной и гидравлической известей с гидравлической добавкой (цемянкой) или без нее, в зависимости от назначения сооружений [4, с. 271, табл. VIII]. На руинах главного храма Алустана, функционировавшего с раннесредневекового

времени и до последней четверти XV в., выявлены остатки 5 разновидностей растворов на основе известкового вяжущего и песчанистого заполнителя с добавлением цемьянки, отличающиеся соотношением компонентов [5, с. 754, 756, 759, прим. 3, 6, 7, 9, 10].

В предлагаемой работе представлены результаты изучения и последующего сравнения строительных растворов из кладок стен двух культовых сооружений из Юго-Западного Крыма – Мангупской Большой трехнефной базилики и «Северного» храма на плато Эски-Кермен. Оба здания были возведены в раннесредневековый период и функционировали долгое время. Их стены сложены в технике трехслойной, двупанцирной с забутовкой кладки, на связующем известковом растворе. Нами предпринята попытка определить особенности состава использованной известковой массы и сопоставить примеси в растворах.

Объекты и методы

Большая трехнефная базилика построена около середины VI в. вместе с главной линией обороны Мангупской крепости и функционировала до 1475 г., когда погибла в пожаре. Раскопки памятника проводились неоднократно (Ф. А. Браун, 1890 г.; Р. Х. Лепер, 1912–1914 гг.; М. А. Тиханова, 1938 г.; Н. И. Бармина, 1967–2005 гг.) [9; 7, с. 260–261, 262, рис. 2,1]. Планиграфически здание представляет собой трехнефную базилику с двумя апсидами (центральная с прилегающими синтроном, солеей и амвоном относится к первоначальному строительству VI в., южная – к более поздним строительным периодам), нартексом и двумя галереями (Южной и Северной), вокруг которой располагалось множество разноплановых сооружений, открытых на данный момент частично. Очевидно, что, помимо своей главной функции кафедрального храма городища и резиденции иерархов Готской епархии (с конца XIII в. – Готской митрополии) в Юго-Западном Крыму, она также являлась важнейшей архитектурно-топографической доминантой Мангупской крепости в VI–XV вв. и ее административным центром в эпоху раннего средневековья.

Сложенные в единой технике стены базилики отличаются использованным в них строительным материалом. Первоначальные стены выложены из крупных хорошо обработанных блоков с тщательно подогнанными стыками между ними, более поздние – из разноразмерного камня, в том числе с использованием материала из разобранных строений. Из стен базилики взяты образцы:

1М – фрагменты строительного раствора светло-серого цвета с включениями мелкой речной гальки. Центральная апсида, внутренний панцирь, южный заплечик, забутовка (рис. 1,1);

2М – фрагменты строительного раствора светло-серого цвета с включениями мелкой речной гальки. Южная апсида, внутренний панцирь, забутовка (рис. 1,2);

3М – фрагменты строительного раствора светло-серого цвета с включениями мелкой речной гальки. Западная стена, внешний панцирь, забутовка (рис. 1,3).

Образцы 1М и 3М, как предполагают А. Г. Герцен и В. Е. Науменко, связаны с остатками первоначальных стен храма и датируются периодом 550–565 гг., когда император Юстиниан I (525–565) построил на Мангупе крепость и ее кафедральный собор. Образец 2М, предположительно, относится к XIV–XV вв., когда базилика неоднократно перестраивалась и в ее композиции появилась дополнительная Южная апсида. При этом, визуально все образцы растворов схожи (рис. 1,1–3).

«Северный» храм расположен около северной калитки города, располагавшегося на плато Эски-Кермен. Это однефное, одноапсидное здание, ориентированное апсидой на восток. Храм функционировал с раннесредневекового времени вплоть до гибели города в конце XIII в. [10; 11]. По величине это было второе, после главной базилики, здание в городе. Храм был построен для жителей располагавшихся поблизости, вдоль восточного края плато, кварталов. Из руин «Северного» храма взяты образцы:

1ЭК – фрагменты строительного раствора розового цвета с обильными включениями толченой керамики. Основание апсиды снаружи (рис. 1,4);

2ЭК – фрагменты строительного раствора светло-серого цвета. Поверхность скального пола у основания внутренней части апсиды (рис. 1,5);

3ЭК – фрагменты штукатурки светло-серого цвета с включениями окатанных камней. Наос, развал камней, отбиралась часть штукатурки, наиболее удаленная от поверхности (рис. 1,б).

Элементный состав растворов был исследован методом растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ) с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific), оборудованного системой ЭРМ (EDAX), при ускоряющем напряжении 30кВ в режиме высокого вакуума (10^{-4} Па). Обработка спектров ЭРМ осуществлялась с помощью программного обеспечения TEAM (EDAX). Суммарное содержание обнаруженных элементов приводится к 100%. Чувствительность метода составляет 0.1–0.5 масс.%. Данные об основном составе изученных областей усреднялись по результатам 3–5 измерений.

Изучение морфологии образцов проводилось на двулучевом растровом электронно-ионном микроскопе VERSA 3D (ThermoFisher Scientific) с кольцевым твердотельным детектором обратно рассеянных электронов (CBS). Съемка происходила при низком вакууме (70 Па) при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 45 нА.

Анализ минерального состава образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$) в диапазоне сканирования 2θ 3–70° с шагом 0.02°. Образцы для исследований были аккуратно растёрты до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке и засыпаны в рентгеноаморфную кварцевую кювету без добавления воды, спирта или иных растворителей. Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ Miniflex Guidance, PDXL-2, Match и актуальных баз данных ICDD и ICSD. Количественный анализ по методу Ритвельда проведён в программе Jana2006. В качестве исходных данных для проведения полнопрофильного анализа использованы модели кристаллических структур, взятые из базы данных ICSD, соответствующие ранее найденным фазам в базе данных PDF-2. Уточнение фазовых соотношений проводилось путем поэтапного добавления уточняемых параметров от наиболее стабильных к коррелирующим, при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов. Суммарное содержание идентифицированных минеральных фаз приведено к 100%.

Исследование внутреннего строения проб растворов проводилось в НИЦ «Курчатовский институт» на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI). Теневые проекции регистрировались 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. Томография проводилась на трубке открытого типа с применением медного фильтра 0,2 мм. *Параметры измерения для проб 1ЭК–3ЭК:* напряжение 170 кВ, ток 160 мкА, шаг поворота относительно вертикальной оси 0,2°, время экспозиции одной проекции 0,5 с, усиление 0,5 пФ. Размер вокселя изображений составил 15,6×15,6×15,6 мкм. *Параметры измерения пробы 1М:* напряжение 150 кВ, ток 120 мкА, шаг поворота относительно вертикальной оси 0,18°, время экспозиции одной проекции 0,5 с, усиление 0,5 пФ. Размер вокселя изображений составил 12,4×12,4×12,4 мкм. *Параметры измерения пробы 2М:* напряжение 170 кВ, ток 180 мкА, шаг поворота относительно вертикальной оси 0,24°, время экспозиции одной проекции 0,25 с, усиление 0,5 пФ. Размер вокселя изображений составил 15,3×15,3×15,3 мкм. Для визуализации трехмерной информации структуры проб и расчета пористости и включений использовался программный пакет Volume Graphics studio 3.5.1. Минимальный объем для расчета соответствовал размеру вокселя полученных данных.

Включения в образцах

Соотношение объема примесей и связующего материала (извести), а также характер включений оценивались по результатам оптической микроскопии (рис. 1) и рентгеновской томографии (рис. 2).

В образцах растворов из Мангупской базилики связующий материал присутствует в очень малом количестве (объем включений 48,6–77,6% от общего объема проб). Пробы содержат большое количество включений минерального происхождения (галька) с единичными фрагментами примесей органического происхождения (раковины) (рис. 2,3). Минеральные включения имеют разную плотность (рис. 2,1,2).

Образец 1ЭК из «Северного» храма выделяется большим количеством контрастных включений неправильной формы, значительная часть из которых, предположительно, является фрагментами керамических изделий, также отмечены включения органического происхождения (раковины) (рис. 2,4). В образцах 2ЭК и 3ЭК наблюдаются примеси минерального (песок) и органического происхождения (раковины), кроме того, фиксируется большое количество вытянутых изогнутых пор и крупных полостей, некоторые из которых, вероятно, могут быть связаны с добавлением в раствор растений (рис. 2,5,6). В образцах из кладок стен «Северного» храма зафиксировано преобладание массы связующего вещества по сравнению с количеством включений (объем включений 10–34% от общего объема проб). Известно, что большее количество вяжущего вещества обеспечивает лучшую связь между структурными компонентами и большую механическую прочность известковых растворов. В пример можно привести контрфорсы Анайской церкви в Куадасы-Айдын (Турция), которые были пристроены после землетрясений в регионе – в их растворах количество связующего было увеличено, чтобы обеспечить более высокую прочность для сопротивления будущим землетрясениям (известь/заполнитель 4/3–5/3) [15].

Связующее вещество в растворах

По данным РЭМ/ЭРМ установлено, что основным компонентом известковой основы во всех образцах является кальций (21,8–42,9%) (табл. 1). Это соответствует составу основного связующего вещества в известковом растворе (CaCO_3). В образце 1ЭК, помимо того, в значительном количестве присутствуют алюминий, кремний и железо. Вероятно, это связано с присутствием именно в этом образце примеси толченой керамики.

Таблица 1. Элементный состав известковой основы по данным РЭМ/ЭРМ

Table 1. Elemental composition of the lime base according to SEM/EDM data

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
1ЭК	6,1	50,4	0,1	0,8	5,4	12,0	0,5	0,1	–	0,5	21,8	0,4	2,4
2ЭК	8,0	46,9	0,2	0,1	0,3	1,3	–	–	–	–	42,9	0,1	0,3
3ЭК	8,9	47,9	0,2	0,2	0,7	2,0	–	0,1	–	0,1	39,6	0,1	0,3
1М	12,5	50,5	0,2	0,3	0,7	2,2	0,3	0,2	–	0,2	33,0	0,1	0,3
2М	10,2	48,9	0,3	0,1	0,5	3,4	–	–	0,1	0,3	36,2	0,1	0,3
3М	6,3	33,9	–	0,2	0,3	0,9	–	0,1	0,1	0,1	57,8	0,1	0,3

Данные рентгенофазового анализа показывают, что связующее вещество в растворах из храма Эски-Кермена достаточно однородно и состоит преимущественно из кальцита с незначительной примесью песка (кальцит 91–98%, кварц 2–9%). Растворы из Мангупской базилики представлены смесью карбонатов кальция – кальцита и арагонита с примесью кварца (кальцит 4–47%, арагонит 7–90%, кварц 6–46%). Отсутствие глинистой составляющей позволяет отнести все растворы к воздушной жирной извести [6].

Морфология связующего вещества в растворах изучалась по РЭМ-изображениям (рис. 3). Известковый раствор в пробах из Мангупской базилики представляет собой скопление тонких игольчатых не связанных в структуру дипирамидальных кристаллов арагонита, размером до 5 мкм. Причем в образце 1М их размер значительно меньше, чем в 2М (рис. 3,1,2). Мелкий размер кристаллов и их неструктурированное сложение

указывают на вторичную кристаллизацию. По всей вероятности, арагонит является пирогенным, сформированным по гашеной извести при реакции ее с CO_2 воздуха.

Известковый раствор в пробах из Эски-Кермена резко отличается от извести в пробах из Мангупа. Связующее вещество образцов ЭК в основном состоит из кальцита и алюмосиликатов (рис. 3,5,6). На электронном снимке образцы представляют собой сплошную массу очень мелких игольчатых кристаллов кальцита, размером до 1 мкм, которые покрывают более крупные кристаллы алюмосиликатов. Это типичная форма, характерная для перекристаллизованного кальцита. По всей вероятности, выявленный пирогенный кальцит сформировался в штукатурке спустя какое-то время после ее нанесения на поверхность. Однако в образце 2ЭК помимо кальцита, сформировался и арагонит, представленный характерными игольчатыми кристаллами, идентичными арагониту из Мангупа (рис. 3,4).

Важным свойством известковых растворов является их взаимодействие с воздухом, при котором в течение времени они постепенно поглощают углекислый газ (CO_2) и снова трансформируются в кальцит [13]. Производство гашеной извести и ее трансформация обратно в кальцит известна как известковый цикл [14]. Однако вновь сформированный пирогенный кальцит по своим свойствам отличается от первичного кальцита геологического происхождения. Он характеризуется мелкокристаллическим строением и разупорядоченной атомной структурой [21]. Наличие мелких одиночных кристаллов и их неупорядоченность служит важным индикатором пирогенного кальцита [16]. Существует и другой механизм, при котором гидроксид кальция может превращаться не в кальцит, а в его полиморфную модификацию – арагонит [19]. Арагонит имеет тот же химический состав, что и кальцит, но отличается строением кристаллической решетки. Он кристаллизуется в ромбической сингонии, имеет ромбо-дипирамидальный класс симметрии. Состоит из призматических, игольчато-пирамидальных и пластинчатых игольчатых кристаллов [3]. Пирогенный арагонит зарождается в виде игольчатых кристаллов длиной несколько сотен нанометров и со временем эти кристаллы вырастают до 50 мкм [20]. Пирогенный арагонит может формироваться вместе с кальцитом, а их относительные количества зависят от исходного материала раствора и условий окружающей среды. Однако причины формирования из известкового раствора арагонита вместо кальцита пока не установлены. По всей вероятности, основную роль играют факторы окружающей среды, такие как температура, относительная влажность воздуха и парциальное давление CO_2 [18]. В частности, установлено, что при низкой температуре и повышенном давлении CO_2 в негашеной извести именно содержание арагонита начинает превалировать над кальцитом [17].

В настоящее время трудно однозначно определить, почему в строительных растворах из Мангупа сформировался преимущественно арагонит, а из Эски-Кермена – в основном кальцит. Исходя из данных микроморфологии, известковое связующее растворов из Эски-Кермена более неоднородно – имеет мелкие примеси силикатных минералов, по сравнению со связующим из Мангупа – чистой известью, скрепляющая крупные включения. Известковое связующее в обоих растворах характеризуется достаточно качественной технологией изготовления, по всей видимости, они прошли один и тот же цикл производства. Он включал в себя преобразование карбоната кальция геологического происхождения в оксид кальция при обжиге и гидроксид кальция при гашении извести, а затем обратно в карбонат кальция в форме пирогенного кальцита или арагонита. Вероятно, формирование арагонита связано не с местными особенностями сырья, а со специфическими добавками в процессе производства или локальными условиями экспозиции строительных растворов.

Известно, что известковый раствор, подвергшийся вторичному обжигу и в результате снова перешедший в CaO , со временем на воздухе чаще преобразуется в арагонит, чем в кальцит [17], то есть образование арагонита может быть связано с пожарами в здании. Еще одним объяснением могут быть разные условия экспозиции материала. Наиболее однородный кальцитовый раствор из Эски-Кермена был найден снаружи здания (1ЭК), тогда как образец со смесью кальцита и арагонита был взят внутри храма. Очевидно, что внутри помещения была отличная от окружающей температура, влажность

воздуха и количество CO_2 . Возможно, именно эти условия повлияли на последующую кристаллизацию кальцита в форме арагонита. Однако один из Мангупских образцов, состоящих из арагонита (3М), отобран в забутовке внешнего панциря. Кроме того, как уже было сказано ранее, формирование кальцита или арагонита может быть связано со специфическими добавками в процессе производства. По содержанию примесей растворы из Мангупа и Эски-Кермена в корне различаются. Помимо разного характера минеральных примесей, образцы отличаются примесями органического происхождения, присутствие и разрушение которых также может оказывать влияние на процесс известкового цикла. Предложенные выше гипотезы требуют дальнейших исследований и расширения количества привлеченных к изучению образцов.

Заключение

Анализ связующего в строительных растворах Мангупской базилики и «Северного» храма на плато Эски-Кермен позволил отнести все изученные образцы к воздушной жирной известке [6].

По характеру и количеству включений исследованные строительные растворы отличаются. Образцы из кладок стен Мангупской базилики имеют схожие характеристики – большое количество разнородных минеральных примесей (преимущественно кварц) и малое количество органических включений (ракушечник), количество включений превышает объем связующей их известки. Основываясь на визуализации и элементном составе включений, можно предположить, что основной примесью в образцах из Мангупа во всех случаях служил крупный галечный песок [1, с. 29]. Во всех образцах из кладок стен «Северного» храма на плато Эски-Кермен зафиксировано преобладание массы связующего вещества относительно объема включений. По включениям образцы представлены двумя типами: 1 – с большим количеством толченой керамики с незначительной примесью ракушечника; 2 – смесь кварца (мелкого песка [1, с. 29]), толченой керамики (цемянки), ракушечника и растений, возможно, соломы [1, с. 29]. На добавление в раствор растений указывает большое количество изогнутых вытянутых пор, зафиксированных при томографическом исследовании образцов.

Нужно отметить, что изученные образцы строительного раствора 1М, 2М, 3М происходят из различных частей Мангупской базилики, постройка которых предположительно относится к разным хронологическим периодам: образцы 1М и 3М связаны с остатками первоначальных стен храма и датируются периодом 550–565 гг.; образец 2М, предположительно, относится к XIV–XV вв., ко времени перестройки и сооружения дополнительной Южной апсиды. Анализ этих образцов показал полную идентичность строительных растворов. Не исключено, что датировка Южной апсиды ошибочна, и все строительные остатки, откуда взяты образцы раствора, относятся к одному времени, однако это обстоятельство можно объяснить тем, что знания об использовании местных сырьевых ресурсов и технологии производства раствора на протяжении веков намеренно передавались новым поколениям мастеров. Известны исследования турецких специалистов, посвященные изучению известковых строительных растворов V–XIV вв., основным выводом которых стало выявленное единообразие сырьевого, минералогического и химического составов образцов растворов, относящихся к разным по времени этапам строительства [15].

Помимо выявленных различий в характере и количестве включений в растворах Мангупской базилики и «Северного» храма на плато Эски-Кермен, была обнаружена разница в минералогическом составе известкового связующего образцов. Пирогенный арагонит с редкими примесями пирогенного кальцита идентифицирован во всех образцах Мангупской базилики. В двух образцах из Эски-Кермена найден пирогенный кальцит, в одном (ЭК2) – пирогенный кальцит и арагонит. Таким образом, был идентифицирован относительно редкий вариант известкового цикла, при котором из гидроксида кальция формируется карбонат кальция в форме пирогенного арагонита. После обжига

кальцита и гашения извести, достаточно однородная и схожая по своему возрасту, составу и, вероятно, технологии приготовления известковая масса растворов кладок храмов Эски-Кермена и Мангупа развивалась в разных условиях. Возможно, именно это привело к формированию пирогенного кальцита снаружи зданий, и смеси кальцита и арагонита внутри храмов, хотя нельзя исключить влияние пожаров, добавок карбонатных, силикатных или органических наполнителей, которые могли играть свою роль в химических процессах цикла перекристаллизации гашеной извести.

Все это указывает, в первую очередь, на то, что при изучении связующих строительных растворов, найденных в ходе археологических раскопок, следует учитывать, что за время экспозиции на воздухе и последующей археологизации их состав может претерпеть значительные изменения. Следовательно, и состав материала на момент обнаружения может не соответствовать изначальному замесу, использованному строителями.

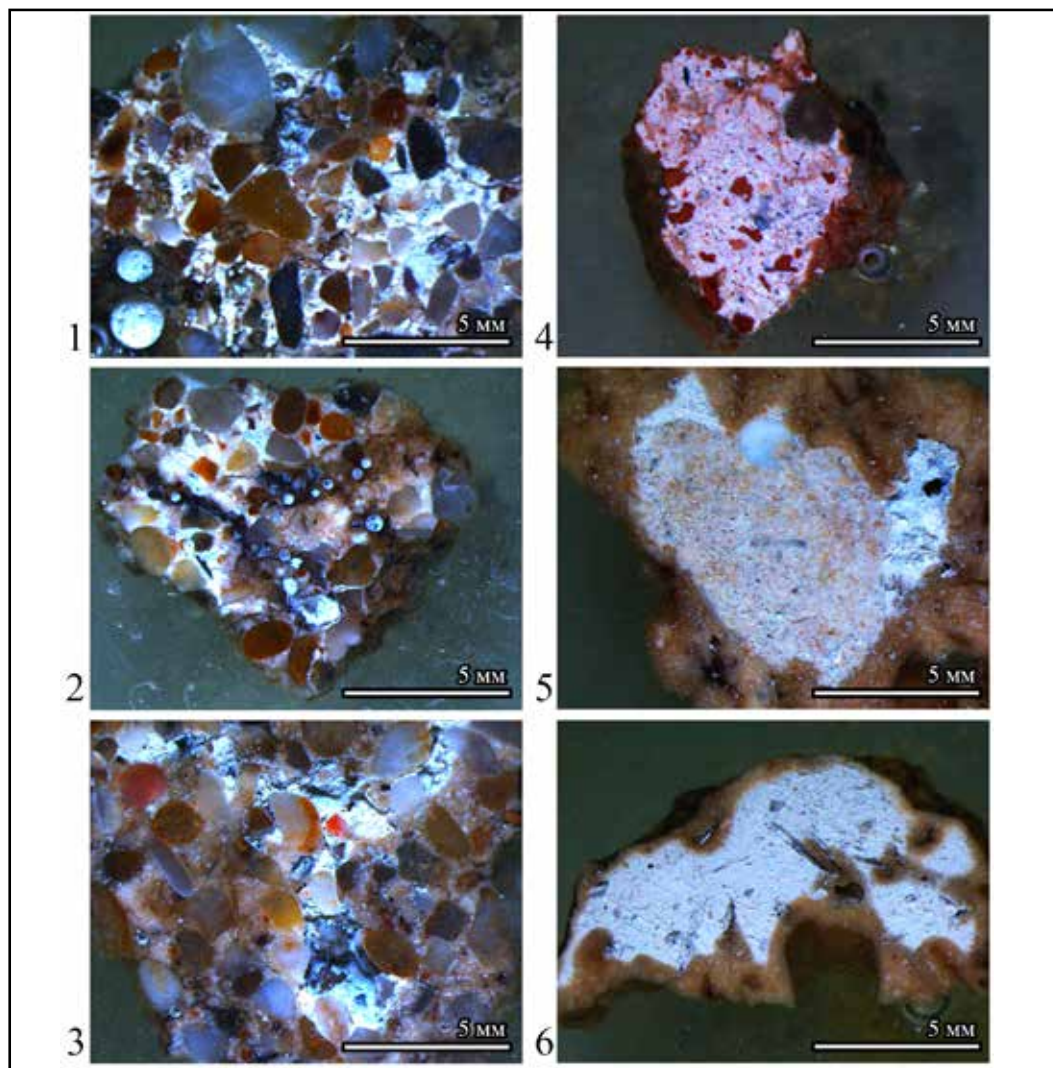


Рис. 1. Известковые строительные растворы: 1 – 1М, 2 – 2М, 3 – 3М, 4 – 1ЭК, 5 – 2ЭК, 6 – 3ЭК

Fig. 1. Lime mortars: 1 – 1M, 2 – 2M, 3 – 3M, 4 – 1EK, 5 – 2EK, 6 – 3EK

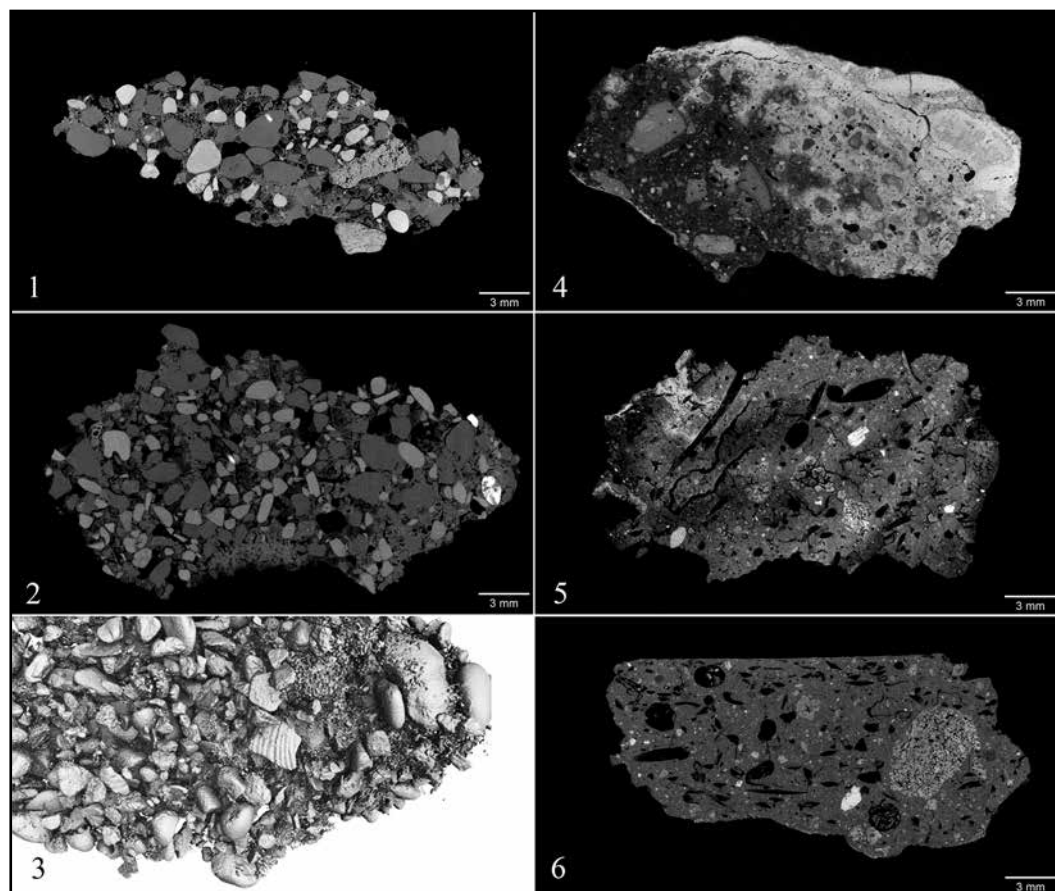


Рис. 2. Продольные томографические сечения: 1 – 1М, 2 – 2М, 4 – 1ЭК, 5 – 2ЭК, 6 – 3ЭК, 3 – модель поверхности образца 2М

Fig. 2. Longitudinal tomographic sections: 1 – 1M, 2 – 2M, 4 – 1EK, 5 – 2EK, 6 – 3EK, 3 – model of the surface of sample 2M

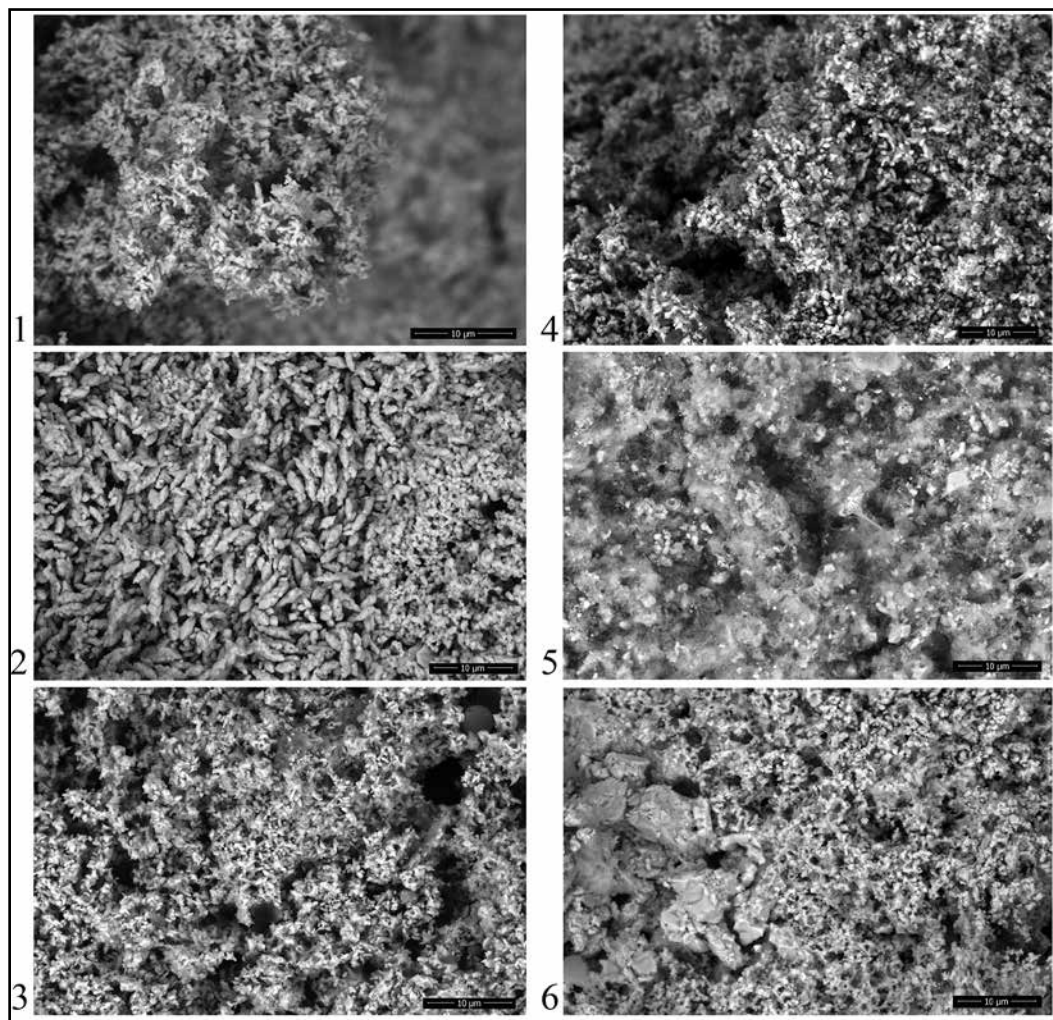


Рис. 3. РЭМ-изображения. Морфология поверхности образцов:
1 – 1М, 2 – 2М, 3 – 3М, 4 – 2ЭК, 5 – 1ЭК, 6 – 3ЭК

Fig. 3. SEM images. Surface morphology of samples:
1 – 1M, 2 – 2M, 3 – 3M, 4 – 2EK, 5 – 1EK, 6 – 3EK

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виннер А.В. Фресковая и темперная живопись. Вып. 1. Материалы и техника стенописей античных мастеров на юге СССР. М., Л.: Искусство, 1948. 68 с.
2. Витрувий. Десять книг об архитектуре / Пер. Ф.А. Петровского. Т. 1. М.: Изд-во Всес. Академии архитектуры, 1936. 331 с.
3. Геологический словарь: в 2-х томах. М.: Недра, 1973.
4. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 500 с.
5. Кирилко В.П. Главный храм средневековой Алушты // Проф. Д-р Борис Д. Борисов. Ученици и приятели / Ред. Б.Д. Борисов. Велико Търново: ИВИС, 2016. С. 751–766.
6. Липатов А.А. Византийские традиции в строительном производстве Древней Руси: строительные растворы, стены, фундаменты: Дисс. ... канд. ист. наук. СПб., 2006. 304 с.
7. Науменко В.Е., Герцен А.Г., Иожица Д.В. Христианский Мангуп. Современная источниковая база и основные этапы истории // МАИЭТ. 2021. Вып. XXVI. С. 255–281.
8. Оустерхаут Р. Византийские строители / Пер. Л.А. Беляев; ред. и коммент. Л.А. Беляев, Г.Ю. Ивакин. Киев, М.: Коврин Пресс, 2005. 332 с.
9. Тиханова М.А. Дорос-Феодоро в истории средневекового Крыма // Археологические памятники Юго-Западного Крыма (Херсонес, Мангуп). М., Л.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 334–389. (МИА. № 34).
10. Хайрединова Э.А. Христианский храм у северной калитки на плато Эски-Кермен // Византийское наследие в Крыму: Материалы круглого стола, приуроченного к 570-летию падения Византии / Ред.-сост. В.В. Майко, Э.А. Хайрединова, Т.Ю. Яшаева. Симферополь: Ариал, 2023. С. 101–103.
11. Хайрединова Э.А. Престол «Северного» храма на плато Эски-Кермен // IV Свято-Владимирские чтения: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 1035-летию Крещения Руси / Ред.-сост. В.В. Майко, Э.А. Хайрединова, Т.Ю. Яшаева. Симферополь: Ариал, 2023а. С. 147–152.
12. Artioli G. Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science. Oxford: Oxford University Press, 2010. 368 p.
13. Boynton R.S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. New York: John Wiley & Sons, 1980. 592 p.
14. Friesem D., Abadi I., Shaham D., Grosman L. Lime plaster cover of the dead 12,000 years ago – new evidence for the origins of lime plaster technology // Evolutionary Human Sciences. 2019. No. 1. E9. DOI: 10.1017/ehs.2019.9.
15. Işık T., Sağın E.U. Characteristics of byzantine-period lime mortars and plasters from the Anaia church // Materials and technology. 2022. Vol. 56, no. 5. P. 461–470. DOI: 10.17222/mit.2022.524.
16. Poduska K.M., Regev L., Boaretto E., Addadi L., Weiner S., Kronik L., Curtarolo S. Decoupling local disorder and optical effects in infrared spectra: differentiating between calcites with different origins // Advanced Materials. 2011. Vol. 23 (4). P. 550–554. DOI: 10.1002/adma.201003890.
17. Toffolo M.B. The significance of aragonite in the interpretation of the microscopic archaeological record // Geoarchaeology. 2021. Vol. 36, issue 1. P. 149–169. DOI: 10.1002/geoa.21816.
18. Toffolo M.B., Boaretto E. Nucleation of aragonite upon carbonation of calcium oxide and calcium hydroxide at ambient temperatures and pressures: A new indicator of fire-related human activities // Journal of Archaeological Science. 2014. Vol. 49. P. 237–248. DOI: 10.1016/j.jas.2014.05.020.
19. Toffolo M.B., Regev L., Dubernet S., Lefrais Y., Boaretto E. FTIR-based crystallinity assessment of aragonite-calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis // Minerals. 2019. Vol. 9, issue 2. 121. DOI: 10.3390/min9020121.
20. Toffolo M.B., Regev L., Mintz E., Poduska K.M., Shahack-Gross R., Berthold C., Miller Ch.E., Boaretto E. Accurate radiocarbon dating of archaeological ash using pyrogenic aragonite // Radiocarbon. 2017. Vol. 59, issue 1. P. 231–249. DOI: 10.1017/RDC.2017.7.
21. Weiner S. Microarchaeology: Beyond the Visible Archaeological Record. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 396 p.

REFERENCES

1. Vinner A.V. Freskovaia i tempernaia zhivopis'. Vyp. 1. Materialy i tekhnika stenopisei antichnykh masterov na iuge SSSR [Fresco and tempera painting. Vol. 1. Materials and techniques of mural paintings by ancient masters in the south of the USSR]. Moscow, Leningrad, Iskusstvo Publ., 1948, 68 p.

2. Vitruvius. *Desiat' knig ob arkhitekture* [The Ten Books on Architecture]. Transl. F.A. Petrovskii. T. 1. Moscow, All-Union Academy of Architecture Publ., 1936, 331 p.
3. *Geologicheskii slovar': v dvuh tomah* [Geological dictionary: in 2 volumes]. Moscow, Nedra Publ., 1973.
4. Znachko-Iavorskii I.L. *Ocherki istorii viazhushchikh veshchestv ot drevneishikh vremen do serediny XIX veka* [Essays on the history of binders from ancient times to the mid-19th century]. Moscow, Leningrad, USSR Academy of Sciences Publ., 1963, 500 p.
5. Kirilko V.P. The main temple of medieval Alushta. B.D. Borisov (ed.), *Prof. D-r Boris D. Borisov. Uchenitsi i priiateli* [Prof. Dr. Boris D. Borisov. Students and friends], Veliko T'rnovo, IVIS Publ., 2016, pp. 751–766.
6. Lipatov A.A. *Vizantiiskie traditsii v stroitel'nom proizvodstve Drevnei Rusi: stroitel'nye rastvory, steny, fundamenty* [Byzantine traditions in the construction industry of Ancient Rus': mortars, walls, foundations]. Text of kandidat. diss. St. Petersburg, 2006. 304 p.
7. Naumenko V.E., Gertsen A.G., Iozhitsa D.V. Christian Mangup: the modern source base and the main stages of its history. *Materialy po arkhologii, istorii i etnografii Tavrii* [Materials in Archaeology, History and Ethnography of Tauria], 2021, vol. 26, pp. 255–281.
8. Ousterhaut R. *Vizantijskie stroiteli* [Byzantine builders]. Kiev, Moscow, Kovrin Press, 2005, 332 p.
9. Tihanova M. A. Doros-Theodoro in the history of medieval Crimea. *Arkheologicheskie pamiatniki Iugo-Zapadnogo Kryma (Khersones, Mangup)* [Archaeological monuments of the South-Western Crimea (Chersonese, Mangup)], Moscow, Leningrad, USSR Academy of Sciences Publ., 1953, pp. 334–389. (Materials and research on the archaeology of the USSR, no. 34).
10. Khairedinova E.A. Christian temple at the northern gate on the Eski-Kermen plateau. V.V. Maiko, E.A. Khairedinova, T.Iu. Iashaeva (eds.), *Vizantijskoe nasledie v Krymu: Materialy kruglogo stola, priurochenogo k 570-letiyu padeniya Vizantii* [Byzantine heritage in Crimea: Materials of the round table dedicated to the 570th anniversary of the fall of Byzantium], Simferopol, Arial Publ., 2023, pp. 101–103.
11. Khairedinova E.A. The throne of the “Northern” temple on the Eski-Kermen plateau. V.V. Maiko, E.A. Khairedinova, T.Iu. Iashaeva (eds.), *IV Svyato-Vladimirskie chteniya: Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii, posvyashchennoj 1035-letiyu Kreshcheniya Rusi* [4th St. Vladimir's Readings: Materials of the All-Russian scientific conference dedicated to the 1035th anniversary of the Baptism of Rus'], Simferopol, Arial Publ., 2023, pp. 147–152.
12. Artioli G. *Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science*. Oxford, Oxford University Press, 2010, 368 p.
13. Boynton R.S. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. New York, John Wiley & Sons, 1980, 592 p.
14. Friesem D., Abadi I., Shaham D., Grosman L. Lime plaster cover of the dead 12,000 years ago – new evidence for the origins of lime plaster technology. *Evolutionary Human Sciences*, 2019, no. 1, E9. DOI: 10.1017/ehs.2019.9.
15. Işık T., Sağın E.U. Characteristics of byzantine-period lime mortars and plasters from the Anaia church. *Materials and technology*, 2022, vol. 56, no. 5, pp. 461–470. DOI: 10.17222/mit.2022.524.
16. Poduska K.M., Regev L., Boaretto E., Addadi L., Weiner S., Kronik L., Curtarolo S. Decoupling local disorder and optical effects in infrared spectra: differentiating between calcites with different origins. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23 (4), pp. 550–554. DOI: 10.1002/adma.201003890.
17. Toffolo M.B. The significance of aragonite in the interpretation of the microscopic archaeological record. *Geoarchaeology*, 2021, vol. 36, issue 1, pp. 149–169. DOI: 10.1002/gea.21816.
18. Toffolo M.B., Boaretto E. Nucleation of aragonite upon carbonation of calcium oxide and calcium hydroxide at ambient temperatures and pressures: A new indicator of fire-related human activities. *Journal of Archaeological Science*, 2014, vol. 49, pp. 237–248. DOI: 10.1016/j.jas.2014.05.020.
19. Toffolo M.B., Regev L., Dubernet S., Lefrais Y., Boaretto E. FTIR-based crystallinity assessment of aragonite-calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis. *Minerals*, 2019, vol. 9, issue 2, 121. DOI: 10.3390/min9020121.
20. Toffolo M.B., Regev L., Mintz E., Poduska K.M., Shahack-Gross R., Berthold C., Miller Ch.E., Boaretto E. Accurate radiocarbon dating of archaeological ash using pyrogenic aragonite. *Radiocarbon*, 2017, vol. 59, issue 1, pp. 231–249. DOI: 10.1017/RDC.2017.7.
21. Weiner S. *Microarchaeology: Beyond the Visible Archaeological Record*. Cambridge, Cambridge University Press, 2010, 396 p.

Информация об авторах

Лобода А. Ю. – научный сотрудник лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: U-4725-2017.

Калинин П. И. – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии и минералогии почв ИФХиБПП РАН, Researcher ID: CYS-5254-2022.

Антипин А. М. – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: F-7824-2014.

Мандрыкина А. В. – младший научный сотрудник лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт».

Кузьмина Е. А. – ведущий специалист лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт».

Гурьева П. В. – инженер-исследователь НИЦ «Курчатовский институт».

Коваленко Е. С. – научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт».

Наumenко В. Е. – кандидат исторических наук, декан исторического факультета Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского, Researcher ID: W-7627-2018, Scopus ID: 57214230180.

Хайрединова Э. А. – кандидат исторических наук, заместитель директора по научной работе Института археологии Крыма РАН, Researcher ID: Y-5905-2019.

Терещенко Е. Ю. – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, и.о. начальника лаборатории естественно-научных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: A-8731-2014.

Яцицина Е. Б. – доктор исторических наук, заместитель директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: AAX-1228-2020.

Authors information

Loboda A. Yu. – Researcher at the Laboratory of Natural Science Methods in the Humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: U-4725-2017.

Kalinin P. I. – Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy), Senior Researcher at the Laboratory of Geochemistry and Soil Mineralogy of the Institute of Physics and Biochemistry of the Russian Academy of Sciences, Researcher ID: CYS-5254-2022.

Antipin A. M. – Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Researcher at the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: F-7824-2014.

Mandrykina A. V. – Junior Researcher at the Laboratory of Natural Science Methods in the Humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Kuzmina E. A. – Leading specialist of the Laboratory of Natural Science Methods in the Humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Guryeva P. V. – Research Engineer at the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Kovalenko E. S. – Research Fellow at the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Naumenko V. E. – Candidate of Science (History), Dean of the Faculty of History of the Crimea of the V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Researcher ID: W-7627-2018, Scopus ID: 57214230180.

Khairidinova E. A. – Candidate of Science (History), Deputy Director for Research of the Institute of Archaeology of the Crimea of RAS, Researcher ID: Y-5905-2019.

Tereschenko E. Yu. – Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Acting Head of the Laboratory of Natural Scientific Methods in the Humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: A-8731-2014.

Yatsishina E. B. – Doctor of Science (History), Deputy Director for Research at the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: AAX-1228-2020.