

УДК 902/904, 621.315.612.7, 543.423.1, 543.427.34

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛИХРОМНЫХ ЭМАЛЕЙ ТРЕХ ДРЕВНЕРУССКИХ БРОНЗОВЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ ВЛАДИМИРО-СУЗДАЛЬСКОЙ РУСИ

© 2025 г. Е. К. Столярова^{1,*}, Т. Ф. Мухина², А. М. Исмагулов³, П. А. Волков³,
А. Г. Куликов³, Е. Ю. Терещенко³, Е. Б. Яцишина³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Независимый исследователь, Владимир, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

*E-mail: kath.stoliarova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.

После доработки 06.11.2024 г.

Принята к публикации 14.11.2024 г.

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проведено исследование основного состава полихромных эмалей трех бронзовых изделий, найденных на территории Владимира и Суздальского Ополя, – колта, привески-иконки и креста, датируемых XII–XIII вв. Благодаря богатому колориту изделий изучены технологические особенности широкого спектра цветных эмалей: белой, черной, серой, светло-серой, сине-фиолетовой, красно-коричневой, коричневой, зеленой, сине-зеленой, бирюзовой, желтой. Полученные результаты позволили предположить византийское происхождение эмалей и местное производство самих изделий.

DOI: 10.31857/S0023476125010197, EDN: IRLPOS

ВВЕДЕНИЕ

Химическим составом византийских и древнерусских эмалей исследователи интересовались давно. В отечественной историографии первым автором, сообщившим эти сведения, был Н.П. Кондаков [1]. (В более ранней работе И.Е. Забелин тоже приводит рецепты “финифтяной массы”, но они относятся к западному производству XVII–XVIII вв. [2, С. 21]). Исследователь излагает их в своем труде, посвященном византийским предметам с эмальями из коллекции А.В. Звенигородского. Тогда представление о составе эмалей ограничивалось такими компонентами, как свинец, обеспечивающий “чистоту и сочность эмалевых красок”, и бура (натриевая соль борной кислоты, тетраборат натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Исключением считалась эмаль пурпурного цвета, которая изготавливалась без участия свинца. Красителями полагались оксид кобальта для голубой эмали, меди для зеленой, марганца для лиловой, олова для глухой белой, закись меди с оксидом железа для красной. А для пурпурной эмали, по мнению Н.П. Кондакова, применяли касиев пурпур – золото, осажденное хлористым оловом [1, С. 93, 94]. Однако этот способ окрашивания стекла, называемого сейчас “золотым рубином”, был открыт лишь в XVII в. [3, С. 50], и, очевидно, для эмалей более раннего времени не применялся. В целом представления автора этого

труда о составе и красителях византийских эмалей опирались не на исследования состава конкретных эмалей, а на знания о стекле того времени.

Начало нового этапа в изучении составов эмалей в отечественной науке относится к 1960–1970-м гг., когда византийские и древнерусские предметы с эмальями стали подвергаться изучению с помощью естественно-научных методов. В частности, этим направлением занимались грузинские ученые [4, С. 7]. В Московском университете было проведено исследование эмали на бляшке, найденной в Любече, показавшее натриево-свинцовый состав эмали, окрашенный кобальтом и обесцвеченный марганцем, что, по мнению автора анализа Ю.Л. Шаповой, указывало на византийское происхождение эмали [4, С. 16]. Однако ограничения применяемых в тот период методов исследования не позволили накопить достаточную базу данных по составам эмалей. Поэтому пришлось довольствоваться разрозненной информацией, что привело к использованию сведений из современной технологии эмалей, которые в некоторых случаях не соответствовали древней. Например, соединения хрома, используемые в современном производстве для получения эмалей желтого и зеленого цветов, в древности, как пишет Т.И. Макарова [4, С. 16], не применялись [5, С. 45, 46, 48]).

Цель настоящей работы – изучение химического (элементного) состава эмалей домонгольского времени с помощью современных аналитических методов. Эти сведения помогут решить такие задачи, как происхождение и хронология эмалей. В связи с этим на данном этапе достаточно рассмотрения основных стеклообразующих эмалей (щелочей – Na и K, щелочноземельных компонентов – Ca и Mg, свинца и кремнезема) и вспомогательных материалов (красителей, глушителей, обесцвечивателей).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются три древнерусских бронзовых предмета с эмалевыми изображениями: привеска-иконка, колт и крест.

Бронзовый колт, с двух сторон украшенный многоцветным эмалевым декором (рис. 1), был обнаружен в 2004 г. при раскопках участка современных Торговых рядов в одной из исторических частей г. Владимира – Новом городе, на территории



Рис. 1. Колт из Владимира: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона. Фото Е.С. Коваленко, Е.К. Столяровой. Рисунок А.С. Дементьевой. Цифрами обозначены зоны анализа.

богатой усадьбы середины XII—начала XIII в. в подпечной яме наземного срубного дома. находка была опубликована автором раскопок Т.Ф. Мухиной [6, С. 147–149]. Впоследствии колт был изучен с помощью комплекса неразрушающих методов [7].

Бронзовый нательный крест с разноцветными эмалями с двух сторон (рис. 2) обнаружен

Т.Ф. Мухиной в 2008 г. во Владимире при проведении раскопок по адресу ул. Девическая, д. 15. Он был найден в переотложенном слое над группой древнерусских ям (находка 181). Крест датирован XII–XIII вв.

Бронзовая привеска-иконка, украшенная с двух сторон эмалевыми изображениями (рис. 3),

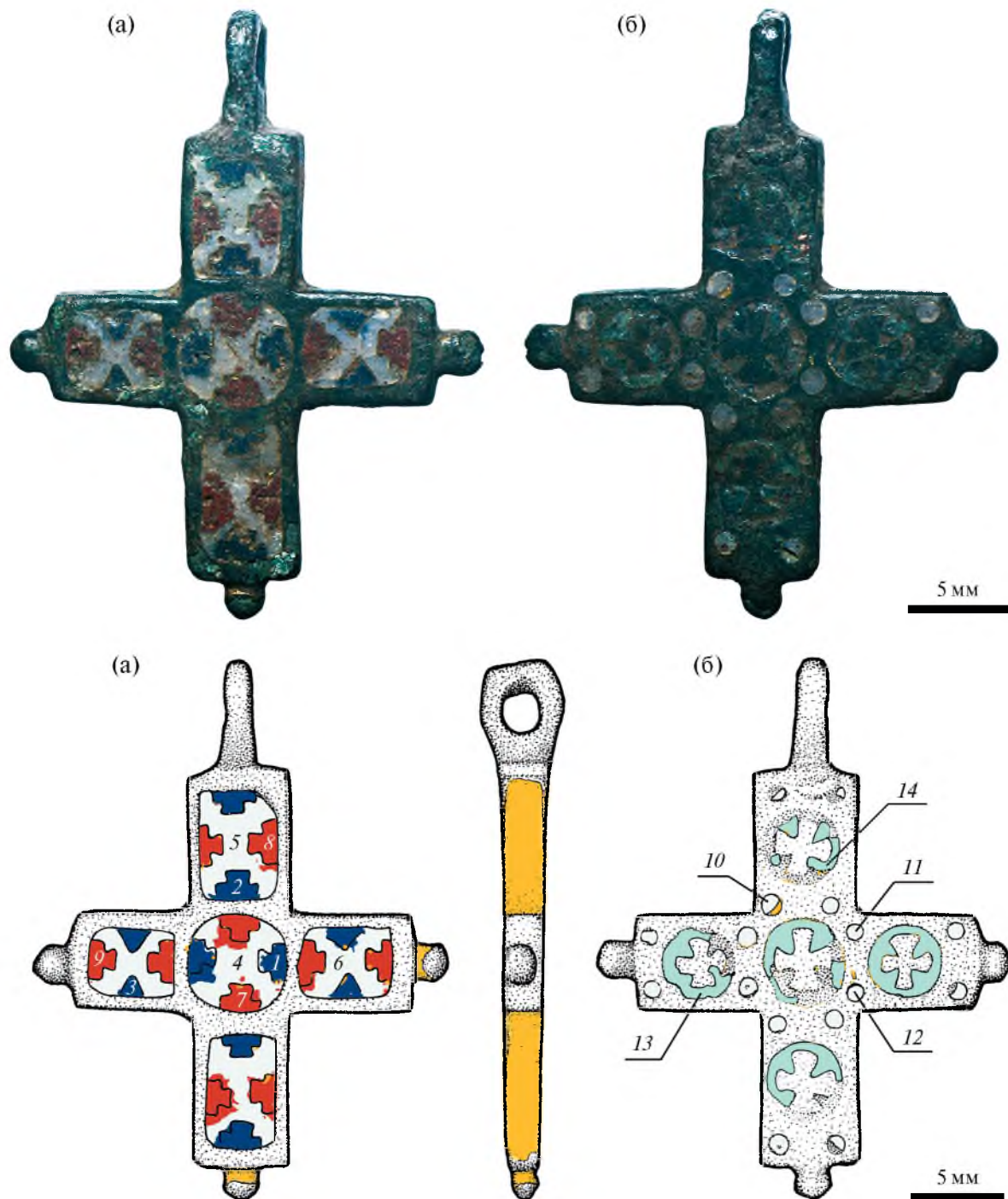


Рис. 2. Крест из Владимира: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона. Фото Е.С. Коваленко, Е.К. Столяровой. Рисунок А.С. Дементьевой. Цифрами обозначены зоны анализа.

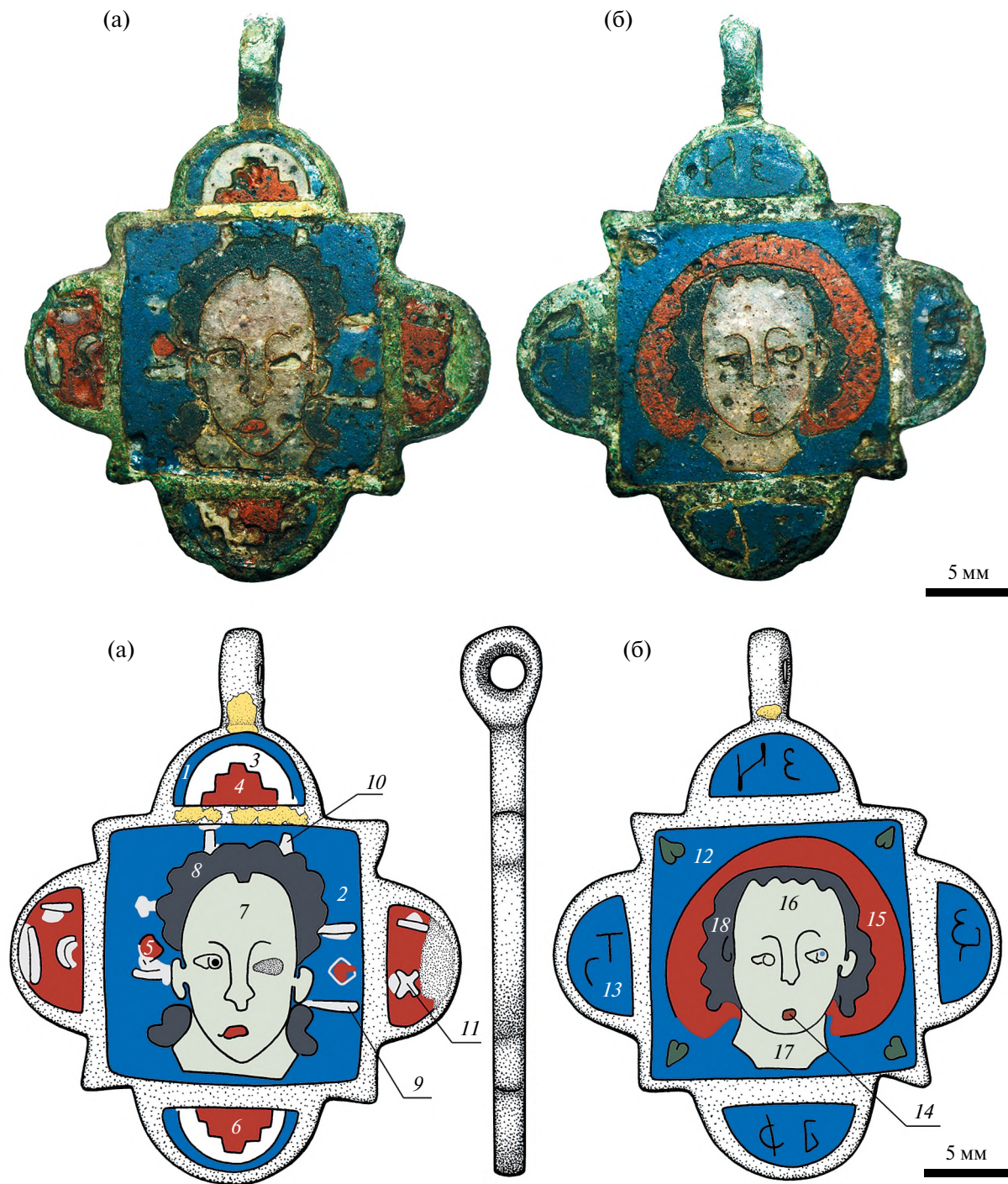


Рис. 3. Привеска-иконка с селища Семеновское-Советское 3: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона. Фото Е.С. Коваленко Рисунок А.С. Деметьевой. Цифрами обозначены зоны анализа.

обнаружена в 2018 г. в ходе работ Суздальской экспедиции Института археологии РАН на селище Семеновское-Советское 3, расположенном в 20 км от Суздаля, в пахотном слое. находка датируется XII–первой половиной XIII в. [8]. Объект был исследован с помощью комплекса неразрушающих методов [9, 10].

Для изучаемых предметов использованы эмали разных цветов. Для колта – восемь: сине-фиолетовая, белая, бирюзовая, красно-коричневая, серая, коричневая, зеленая (?), желтая. Первые три цвета есть и на лицевой, и на оборотной сторонах, желтая – только на оборотной, остальные – только на лицевой.

Для создания изображений привески применены эмали шести цветов: сине-фиолетовый, красно-коричневый, белый, серый, светло-серый, черный, сине-зеленый. Белый и светло-серый есть только на лицевой стороне, сине-зеленый – на оборотной, остальные – на обеих сторонах.

Для креста использовано четыре цвета: сине-фиолетовый, белый, красно-коричневый, зеленый. Белый есть на обеих сторонах, зеленый – только на оборотной, остальные – только на лицевой.

Из всех перечисленных цветов сине-фиолетовая, красно-коричневая и белая отмечены на всех трех предметах. Серая эмаль есть на двух: колте и привеске, зеленая – тоже на двух: колте и кресте. Остальные цвета использованы на каком-либо одном предмете: бирюзовая, желтая и коричневая – на колте, сине-зеленая, светло-серая и черная – на привеске.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования элементного состава эмалей проводили с использованием научного оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”.

Анализ эмалей колта и креста выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с пробоотбором лазерной абляцией (АЭС-ИСП-ЛА). Изучение проводили на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP6300 Duo (Thermo Fisher Scientific) с приставкой лазерного пробоотбора NWR 213 (New Wave Research). Состав эмалей определяли по двум–шести измерениям каждого цвета. Результаты представлены в табл. 1–4.

Для исследования состава привески первоначально также была выбрана АЭС-ИСП-ЛА. В процессе анализа выявили несколько сложностей, среди которых сильное выщелачивание поверхности, высокая пористость отдельных поверхностей, наличие большого количества включений пигментов. В результате значения по поверхностям плохо воспроизводились.

Для оценки однородности поверхности и получения дополнительных статистических данных был выполнен полуколичественный электронно-зондовый анализ с энергодисперсионным детектированием участков, предварительно очищенных с помощью лазерной абляции. Результаты анализа данных участков обладают удовлетворительной воспроизводимостью, демонстрируют значительные различия в составе поверхности и в объеме образца. Для работы использовали сканирующий электронный микроскоп Jeol jsm-7100f (Япония) и детектор элементного анализа OXFORD INSTRUMENTS X-Max (Великобритания), обработку выполняли в программе AZtec, версия 3.1.

Поскольку нанесение токопроводящего покрытия для объекта анализа было недопустимо, измерения выполняли в режиме низкого вакуума с остаточным давлением 30 Па. Рабочее расстояние 10 мм, ускоряющее напряжение 20 кВ. Сумма оксидных форм элементов нормирована на 100%. Состав эмалей определяли по двум–восемью измерениям каждой исследуемой зоны. Результаты представлены в табл. 5, 6.

Исследование распределения элементов по поверхности подготовленных образцов крупномасштабным рентгенофлуоресцентным картированием (РФЛА) проводили с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт” на установке ORBIS micro-XRF (EDAX) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Измерения проводили в вакууме. Перед картированием был проведен интегральный анализ элементного состава эмалей широким пучком диаметром 2 мм. Исследование элементного состава в режиме двумерного картирования проводили в плоскости поверхности образца, диаметр засветки образца пучком – 30 мкм, шаг картирования – 50 мкм, время накопления спектра в каждой точке – 3000 мс в режиме “живого” времени (Live time mode). Карты интенсивности выхода флуоресценции основных элементов (SiK, CaK, MnK, FeK, CoK, CuK, PbL, SnL) представлены на рис. 4 и 5.

Для интерпретации результатов использовали методику Ю.Л. Шаповой [11, С. 93–108; 12, Р. 87, 88, 93] и Т. Ставярской [13, Р. 24–27] с уточнениями одного из авторов статьи [14, С. 407]. Для определения в стеклах и эмалях источника щелочей (минеральной соды, растительной золы или поташа) данная методика опирается на отношение Na_2O к K_2O , поскольку в стеклах разных составов они различны. В результате проведенных расчетов Ю.Л. Шапова установила, что для стекол с преобладанием натрия над калием отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 13$ соответствует стеклам, сваренным на золе растений пустынной зоны (галофитов). Отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 13$ характеризует стекла, сваренные на минеральной соде, при условии, что содержание оксида калия менее 1.5%. В случае преобладания калия над натрием стекла варили на золе умеренной зоны или на поташе.

Т. Ставярская для установления источника щелочей предложила рассчитывать относительное содержание оксида калия (С) в общем содержании щелочей: $C = 100 \times \text{K}_2\text{O}/R_2\text{O}$. Если $C < 7.1$, то источником щелочей являлась сода, если больше 7.9, но меньше 50, то им являлась зола растений пустынной зоны. Кроме того, подсчет этого показателя позволяет, по мнению исследовательницы, различать виды использованных растений (например, *Kalidium caspicum* или *Salicornia herbacea*) и их части (наземные или корни).

Таблица 1. Результаты исследования элементного состава эмалей лицевой стороны колта методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Сине-фиолетовый				Белый			Бирюзовый				Красно-коричневый							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							
Зона анализа*																			
SiO ₂	49.4	65.4	59.7	60.0	65.0	57.9	69.6	70.3	70.0	55.1	54.0	66.1	65.3	62.4	66.3	69.9			
Al ₂ O ₃	2.89	1.56	1.95	1.70	1.72	2.89	2.49	2.50	2.49	2.49	1.79	2.33	2.29	2.37	2.25	2.53			
B ₂ O ₃	0.009	0.022	0.011	0.028	0.021	0.046	0.043	0.047	0.040	0.028	0.038	0.122	0.120	0.110	0.115	0.040			
BaO	0.069	0.025	0.031	0.030	0.028	0.022	0.022	0.023	0.021	0.029	0.020	0.027	0.026	0.026	0.026	0.021			
CaO	6.71	7.97	7.53	7.80	7.85	4.29	7.70	7.66	7.78	5.74	5.91	7.74	7.77	7.11	7.72	8.00			
CoO	0.170	0.479	0.370	0.622	0.376	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.018	0.017	0.004	0.003	0.004	0.003	0.000			
Cr ₂ O ₃	0.003	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.004	0.003	0.004	0.002			
CuO	11.180	0.021	1.152	1.705	0.067	1.532	0.582	0.128	0.425	2.766	2.209	1.865	2.998	2.377	1.499	0.118			
Fe ₂ O ₃	6.95	1.10	2.65	4.94	1.27	1.01	0.42	0.52	0.42	1.28	1.04	4.34	4.24	5.25	4.34	0.45			
K ₂ O	1.68	1.99	1.99	1.87	2.02	0.96	0.95	0.62	0.51	0.17	1.93	1.60	1.53	1.51	1.53	0.50			
MgO	1.65	2.66	2.41	2.46	2.63	0.45	0.57	0.71	0.56	2.00	1.83	2.09	2.08	1.93	2.09	0.55			
MnO	0.487	0.623	0.582	0.584	0.612	0.139	0.077	0.080	0.078	0.253	0.265	0.687	0.691	0.650	0.690	0.077			
MoO	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.002			
Na ₂ O	7.5	11.9	9.9	10.3	11.5	12.5	12.7	12.4	13.5	8.6	9.8	12.7	12.6	12.0	12.9	12.8			
NiO	0.016	<0.001	0.012	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001			
PbO	8.22	4.78	9.38	5.83	5.08	17.20	0.47	0.25	0.03	16.90	18.43	0.29	0.25	3.88	0.24	0.04			
Sb ₂ O ₃	0.18	0.10	0.12	0.12	0.10	0.59	4.16	4.51	4.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	4.85			
SnO	1.80	1.36	1.73	1.62	1.56	0.13	<0.001	0.02	<0.001	2.89	2.38	0.02	0.03	0.05	0.05	<0.001			
SrO	0.081	0.055	0.057	0.056	0.055	0.034	0.047	0.048	0.048	0.043	0.042	0.079	0.080	0.072	0.079	0.050			
TiO ₂	0.078	0.068	0.074	0.079	0.074	0.104	0.057	0.059	0.057	0.106	0.078	0.122	0.118	0.122	0.118	0.056			
V ₂ O ₅	0.012	0.003	0.007	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.002	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004			
ZnO	0.925	0.011	0.259	0.254	0.017	0.044	0.007	0.016	0.006	0.097	0.106	0.032	0.033	0.101	0.026	0.009			

Окончание таблицы 1.

Цвет	Серый				Зеленый (?)		Коричневый		
	13				14		15		
	74.1	61.7	59.6	63.8	47.3	38.7	62.3	61.6	63.4
Зона анализа*									
SiO ₂	2.14	0.99	0.87	1.13	7.08	8.19	0.85	0.79	0.77
Al ₂ O ₃	0.066	0.035	0.030	0.038	0.007	0.065	0.025	0.021	0.024
B ₂ O ₃	0.017	0.014	0.014	0.015	0.042	0.066	0.015	0.016	0.015
BaO	6.01	1.70	1.23	2.04	2.51	4.22	0.37	0.45	0.36
CaO	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
CoO	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	0.026	<0.001	0.002	0.002
Cr ₂ O ₃	0.052	-0.096	0.015	0.313	3.295	5.496	0.817	3.539	0.382
CuO	0.67	0.42	0.42	0.49	6.70	17.13	2.02	1.16	0.85
Fe ₂ O ₃	0.55	4.21	6.07	1.77	1.74	3.34	0.67	0.23	0.32
K ₂ O	0.68	0.18	0.16	0.40	0.64	1.47	0.09	0.30	0.13
MgO	0.084	0.688	0.874	0.720	0.222	0.386	0.998	1.020	1.032
MnO	<0.001	0.002	0.003	0.004	<0.001	<0.001	0.003	0.003	0.004
Na ₂ O	14.4	9.5	8.0	9.7	0.3	<0.001	0.1	<0.001	<0.001
NiO	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	0.002	<0.001
PbO	0.31	21.04	22.95	18.98	29.34	20.67	31.48	30.67	32.41
Sb ₂ O ₃	0.78	0.14	0.08	0.36	0.01	0.03	0.01	<0.001	<0.001
SnO	0.02	<0.001	0.01	0.03	<0.001	<0.001	0.01	0.03	0.03
SrO	0.052	0.021	0.018	0.024	0.026	0.041	0.012	0.012	0.012
TiO ₂	0.070	0.097	0.104	0.108	0.241	0.203	0.120	0.125	0.125
V ₂ O ₅	0.003	0.004	0.004	0.005	0.019	0.034	0.007	0.009	0.006
ZnO	0.009	0.005	0.011	0.032	0.314	0.467	0.047	0.062	0.037

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 2. Результаты исследования элементного состава эмалей оборотной стороны колта методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Бирюзовый			Желтый		
	Зона анализа*			16			17			18		19
SiO ₂	64.9	67.9	67.9	68.5	71.1	68.7	<i>72.0</i>	64.7	65.6	65.8	65.5	
Al ₂ O ₃	2.50	2.31	2.37	2.03	2.26	2.19	<i>2.63</i>	2.55	2.27	2.05	2.21	
B ₂ O ₃	0.053	0.027	0.037	0.056	0.074	0.044	<i>0.054</i>	0.073	0.052	0.058	0.049	
BaO	0.027	0.027	0.028	0.022	0.022	0.021	<i>0.017</i>	0.031	0.016	0.020	0.021	
CaO	7.90	6.67	6.65	6.15	6.04	6.47	<i>6.16</i>	6.72	6.69	5.30	5.06	
CoO	0.248	0.245	0.195	<0.001	<0.001	<0.001	<i><0.001</i>	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	
Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001	0.003	0.002	0.002	<0.001	<i>0.003</i>	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	
CuO	0.290	0.402	0.398	0.579	0.211	0.127	<i>2.504</i>	2.261	2.315	1.062	0.133	
Fe ₂ O ₃	1.56	1.47	1.24	0.57	0.69	0.51	<i>0.91</i>	0.76	0.67	0.45	1.13	
K ₂ O	0.71	0.80	0.68	0.64	0.77	0.77	<i>1.11</i>	1.46	1.17	0.86	0.67	
MgO	0.60	0.52	0.54	1.23	0.60	1.06	<i>0.66</i>	0.73	0.65	0.41	0.47	
MnO	0.514	0.782	0.837	0.357	0.199	0.245	<i>0.044</i>	0.039	0.049	0.158	0.356	
MoO	0.004	0.002	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<i><0.001</i>	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	
Na ₂ O	15.3	14.5	15.2	16.4	16.0	16.6	<i>11.7</i>	17.6	17.4	16.3	15.6	
NiO	0.002	0.006	0.005	<0.001	0.002	<0.001	<i><0.001</i>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
PbO	0.34	1.17	1.26	1.94	0.09	0.20	<i>0.25</i>	0.55	0.18	6.81	7.72	
Sb ₂ O ₃	4.95	2.99	2.56	1.36	1.78	2.90	<i>1.57</i>	2.17	2.06	0.53	0.81	
SnO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	<i>0.07</i>	0.09	0.58	0.03	0.05	
SrO	0.052	0.052	0.051	0.048	0.050	0.049	<i>0.070</i>	0.058	0.080	0.043	0.039	
TiO ₂	0.058	0.059	0.061	0.079	0.084	0.072	<i>0.151</i>	0.141	0.121	0.066	0.109	
V ₂ O ₅	0.002	0.003	0.002	<0.001	<0.001	0.002	<i><0.001</i>	<0.001	<0.001	0.003	0.002	
ZnO	0.016	0.018	0.008	0.010	0.011	0.008	<i>0.114</i>	0.101	0.131	0.006	0.005	

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 3. Результаты исследования элементного состава эмалей лицевой стороны креста методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Красно-коричневый				
	Зона анализа*			1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	63.3	64.4	61.6	66.8	67.0	67.9	64.7	64.9	64.2		
Al ₂ O ₃	1.63	1.70	1.74	2.43	2.24	2.29	2.54	1.87	2.61		
B ₂ O ₃	0.042	0.041	0.037	0.051	0.054	0.057	0.178	0.272	0.171		
BaO	0.028	0.027	0.030	0.023	0.028	0.024	0.050	0.169	0.060		
CaO	7.73	7.47	7.40	6.93	6.71	6.57	7.70	8.90	7.74		
CoO	0.282	0.227	0.258	0.003	0.006	0.002	0.004	<0.001	0.002		
Cr ₂ O ₃	0.004	0.002	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.003	0.003		
CuO	0.159	0.151	0.742	0.121	0.404	0.178	1.320	1.550	1.849		
Fe ₂ O ₃	1.44	1.24	2.98	0.64	0.58	0.49	4.04	3.23	4.14		
K ₂ O	1.85	2.09	2.03	0.89	0.89	0.90	2.14	1.90	2.03		
MgO	2.38	2.26	2.42	1.43	1.79	1.05	2.07	2.51	2.05		
MnO	0.601	0.566	0.585	0.231	0.133	0.201	0.793	1.214	0.829		

Окончание таблицы 3.

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Красно-коричневый		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
МоО	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Na ₂ O	13.4	13.8	12.9	15.5	15.5	16.1	13.3	12.8	12.6
NiO	<0.001	0.002	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	0.004	0.008
PbO	5.62	4.17	5.21	0.60	0.42	0.29	0.80	0.53	1.07
Sb ₂ O ₃	0.58	0.74	0.55	4.09	4.19	3.72	0.26	0.20	0.10
SnO	1.18	0.90	1.17	0.11	0.07	0.04	0.05	0.08	0.16
SrO	0.056	0.056	0.055	0.052	0.052	0.050	0.115	0.150	0.115
TiO ₂	0.075	0.075	0.082	0.072	0.079	0.068	0.141	0.100	0.154
V ₂ O ₅	0.003	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.004	0.002	0.004
ZnO	0.017	0.017	0.032	0.016	0.033	0.014	0.024	0.024	0.047

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

Таблица 4. Результаты исследования элементного состава эмалей оборотной стороны креста методом АЭС-ИСП-ЛА

Цвет	Белый			Зеленый	
	10	11	12	13	14
SiO ₂	66.9	68.2	45.5	54.7	62.8
Al ₂ O ₃	2.32	2.33	1.74	2.77	2.67
B ₂ O ₃	0.051	0.050	0.030	0.029	0.034
BaO	0.024	0.022	0.099	0.060	0.025
CaO	6.85	6.06	7.39	6.87	6.91
CoO	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.002
Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
CuO	0.165	0.152	18.540	6.162	0.984
Fe ₂ O ₃	0.56	0.51	0.49	0.84	0.48
K ₂ O	0.80	0.70	0.89	0.81	0.65
MgO	1.46	1.33	1.04	0.51	0.57
MnO	0.259	0.142	0.128	0.086	0.122
MoO	0.002	<0.001	0.004	<0.001	0.002
Na ₂ O	14.8	16.5	10.6	11.9	14.2
NiO	<0.001	<0.001	0.003	0.009	<0.001
PbO	1.06	0.23	4.82	13.49	9.88
Sb ₂ O ₃	4.47	3.60	3.15	0.07	0.02
SnO	0.10	0.03	5.05	1.26	0.51
SrO	0.052	0.052	0.072	0.056	0.050
TiO ₂	0.074	0.079	0.053	0.074	0.071
V ₂ O ₅	0.003	0.002	0.007	0.002	0.002
ZnO	0.016	0.021	0.268	0.133	0.012

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

По ее мнению, в случае, когда относительное содержание оксида калия больше 7.1 и меньше 7.9, нельзя точно определить, какое сырье использовалось – сода или зола. В этом случае стекла попадают в зону неопределенности. Используя обе методики (Ю.Л. Шаповой и Т. Ставярской), один из авторов статьи провел обработку выборки более чем из 300 анализов химического состава древних и средневековых стекол. Оказалось, что у стекол с соотношением Na₂O/K₂O ≤ 13 относительное содержание оксида калия находится в промежутке от 7.3 до 7.9 (7.3 ≤ C < 7.9), что означает применение золы. Это позволяет говорить о сокращении зоны неопределенности установления источника щелочей [14, С. 407].

Т. Ставярская разработала правила определения источников щелочноземельного сырья. Для этого нужно провести расчет относительного содержания оксида магния (a) в общем содержании щелочных земель: $a = 100 \times \text{MgO}/\text{RO}$. Если $a \leq 7.5$, то источником кальциево-магниевого сырья являлись известняки, если $7.5 < a \leq 22$, то ими были доломитовые известняки, если $a > 22$, то доломиты.

Понимание стеклоделия как организованного и нормированного производства, которое подчинялось жестким правилам соединения компонентов и было ограничено в выборе сырья, привело к введению Ю.Л. Шаповой понятия рецептурная норма ($N = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{CaO} + \text{MgO}$), представляющего собой количественную характеристику древних стекол, касающуюся правил соединения щелочного и щелочноземельного сырья. В случае низкой концентрации щелочных земель и высокого содержания свинца расчет рецептурной нормы выполняется по формуле $1.6 \times (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{PbO}$. Путем расчетов эти нормы были выявлены. Оказалось, что они группируются вокруг некоторых величин от 0.3 до 5. Отклонения во всех случаях не превышали 10%.

Таблица 5. Результаты исследования элементного состава эмалей лицевой стороны привески-иконки методом РЭМ/ЭРМ (оксиды, мас. %)

Цвет	Зона анализа*	Спектр	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb
	1	Спектр 253	10.39	2.74	1.74	57.40	0.29	0.00	0.75	1.94	6.73	0.18	0.07	0.59	1.65	0.28	0.08	0.40	0.15	5.17	0.00	9.45
		Спектр 254	10.38	2.76	1.62	57.31	0.30	0.02	0.89	1.96	7.07	0.27	0.09	0.61	1.76	0.38	0.00	0.54	0.07	4.70	0.00	9.26
		Спектр 255	10.13	2.75	1.87	57.15	0.32	0.12	0.83	2.23	7.09	0.22	0.00	0.52	1.81	0.41	0.06	0.33	0.05	4.91	0.00	9.21
Сине-фиолетовый	2	Спектр 256	10.43	2.77	1.19	57.76	0.29	0.00	0.68	1.87	7.57	0.11	0.03	0.59	2.19	0.52	0.11	0.17	0.00	4.90	0.00	8.81
		Спектр 257	10.32	2.73	1.17	58.19	0.24	0.00	0.68	1.90	7.29	0.01	0.06	0.67	2.14	0.35	0.00	0.07	0.06	5.03	0.00	9.08
		Спектр 258	9.26	2.7	2.11	56.12	0.49	0.17	1.16	2.53	7.03	0.49	0.05	0.56	2.55	0.39	0.03	0.49	0	5.15	0	8.73
		Спектр 259	10.57	2.92	1.14	57.94	0.12	0.00	0.70	1.97	7.26	0.02	0.00	0.63	2.00	0.45	0.03	0.12	0.09	4.98	0.00	9.07
		Спектр 260	10.57	2.67	1.20	57.52	0.37	0.00	0.65	2.06	7.32	0.07	0.00	0.65	2.00	0.39	0.00	0.16	0.15	5.14	0.00	9.08
		Спектр 261	10.06	2.71	1.71	57.42	0.28	0.02	0.80	1.99	7.12	0.23	0.00	0.73	2.03	0.37	0.00	0.13	0.08	5.37	0.00	8.96
Белый	3	Спектр 245	13.87	1.73	1.68	60.11	0.23	0.09	0.82	1.51	6.36	0.06	0.02	0.51	0.48	0.00	0.00	0.64	0.14	5.97	0.48	5.31
		Спектр 246	14.22	1.39	1.90	63.03	0.19	0.10	0.82	1.67	6.50	0.13	0.05	0.47	0.48	0.00	0.05	1.45	0.00	1.93	0.85	4.78
		Спектр 248	11.15	2.06	3.07	59.62	0.45	0.10	1.24	2.04	6.69	0.38	0.00	0.54	1.21	0.10	0.11	0.46	0.00	3.40	0.48	6.90
		Спектр 250	13.49	0.63	2.07	66.98	0.15	0.47	0.98	2.02	7.27	0.09	0.00	0.33	0.72	0.03	0.08	0.68	0.05	0.39	1.61	1.97
		Спектр 251	12.66	1.01	2.56	64.60	0.14	0.35	0.89	2.04	7.09	0.16	0.03	0.38	0.95	0.01	0.06	0.26	0.00	0.78	1.53	4.49
		Спектр 252	6.68	0.89	2.97	70.37	0.35	0.47	1.14	2.4	7.09	0.35	0	0.41	1.11	0	0.03	0.54	0.07	0.73	1.64	2.74
	4	Спектр 237	12.29	2.26	3.23	63.86	0.36	0.33	0.93	2.29	8.03	0.46	0.02	0.94	3.16	0.00	0.05	1.13	0.06	0.18	0.00	0.42
		Спектр 238	12.27	2.26	3.47	63.38	0.44	0.23	0.90	2.28	7.90	0.45	0.00	0.90	3.46	0.05	0.00	1.34	0.07	0.17	0.00	0.42
		Спектр 239	11.77	2.23	3.35	62.29	0.45	0.40	0.93	2.46	7.98	0.66	0.08	0.89	3.73	0.00	0.07	1.41	0.06	0.30	0.00	0.93
Красно-коричневый	5	Спектр 281	13.76	2.15	2.62	64.06	0.33	0.05	0.83	2.00	7.74	0.23	0.08	1.22	3.32	0.02	0.00	1.07	0.01	0.00	0.00	0.51
		Спектр 282	13.63	2.20	2.39	63.72	0.29	0.20	0.72	1.96	8.24	0.22	0.07	1.08	3.24	0.06	0.00	1.26	0.00	0.00	0.00	0.73
		Спектр 283	12.09	1.90	3.29	63.71	0.55	0.28	0.95	2.39	7.44	0.49	0.00	1.15	3.65	0.01	0.00	1.18	0.13	0.18	0.00	0.63
		Спектр 284	11.90	2.12	3.26	63.46	0.55	0.42	0.91	2.35	8.10	0.48	0.01	1.00	3.11	0.10	0.00	1.44	0.12	0.26	0.00	0.40
	6	Спектр 286	14.22	2.22	2.72	63.82	0.39	0.11	0.74	1.85	7.74	0.18	0.00	1.10	3.19	0.00	0.00	1.28	0.08	0.00	0.00	0.37
		Спектр 287	14.59	1.85	3.39	61.9	0.42	0.16	0.89	1.92	5.85	0.32	0.02	2.15	4.65	0.06	0.08	1.33	0	0	0	0.43
		Спектр 288	10.76	1.50	4.74	62.38	0.60	0.12	0.85	2.68	6.43	0.47	0.09	2.01	4.93	0.01	0.09	1.54	0.08	0.00	0.14	0.57
		Спектр 289	11.88	1.98	4.25	61.93	0.56	0.39	1.09	2.42	7.06	0.96	0.03	1.37	3.99	0.00	0.00	1.14	0.20	0.25	0.04	0.47

Окончание таблицы 5.

Цвет	Зона анализа*	Спектр	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb	
Серый	7	Спектр 262	17.00	0.79	2.09	69.11	0.08	0.33	0.98	0.77	6.51	0.19	0.00	0.60	0.87	0.00	0.02	0.02	0.00	0.06	0.56	0.02	
		Спектр 263	16.18	0.70	2.09	69.59	0.14	0.32	1.11	0.84	6.29	0.15	0.02	1.02	0.67	0.01	0.04	0.15	0.02	0.00	0.29	0.35	
		Спектр 264	1.48	0.81	2.73	82.98	0.13	0.57	1.10	1.55	5.71	0.29	0	0.1	1.02	0	0.06	0.16	0.03	0.02	0.99	0.27	
		Спектр 265	1.94	0.9	2.73	81.16	0.15	0.46	1.20	1.38	6.71	0.33	0	0.5	1.25	0	0	0.16	0	0.09	0.54	0.48	
		Спектр 266	15.83	0.63	2.14	70.94	0.01	0.31	1.14	0.73	6.72	0.14	0.00	0.11	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.18	0.16
		Спектр 267	16.38	0.60	2.04	69.77	0.08	0.40	1.12	0.84	6.79	0.07	0.00	0.15	0.71	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.91	0.09
		Спектр 268	3.17	0.77	2.58	80.02	0.34	0.59	1.25	1.47	6.73	0.36	0.07	0.28	1.15	0	0	0.21	0.08	0.11	0.65	0.19	
Спектр 269	3.16	1.16	2.79	79.53	0.21	0.54	1.23	1.48	6.33	0.38	0.13	0.06	1.26	0.14	0	0.22	0.02	0.02	0.08	0.97	0.31		
Черный	8	Спектр 274	10.94	2.57	1.92	64.52	0.19	0.24	0.89	6.28	8.50	0.15	0.09	2.26	0.66	0.05	0.01	0.26	0.01	0.00	0.00	0.47	
		Спектр 275	11.24	2.48	2.16	64.11	0.32	0.10	0.81	4.96	8.07	0.23	0.00	2.85	1.06	0.00	0.00	0.90	0.03	0.00	0.03	0.62	
		Спектр 276	10.72	1.64	3.4	63.73	0.45	0.29	0.95	4.42	7.21	0.46	0.03	4.11	1.43	0	0	0.34	0.17	0.05	0	0.62	
		Спектр 277	12.00	1.18	3.76	65.67	0.40	0.11	0.90	3.77	6.01	0.31	0.04	3.83	1.27	0.00	0.09	0.19	0.11	0.00	0.00	0.37	
		Спектр 278	12.46	1.53	3.93	63.63	0.37	0.18	0.59	3.73	5.94	0.26	0.01	5.04	1.48	0.00	0.07	0.17	0.00	0.00	0.02	0.58	
		Спектр 279	10.78	1.62	4.01	63.75	0.33	0.29	0.90	4.7	6.51	0.51	0.06	4.13	1.51	0.02	0	0.19	0	0	0	0.67	
		Спектр 280	11.05	1.34	4.14	65.8	0.42	0.22	0.74	4.22	6.23	0.41	0.01	3.31	1.42	0.01	0	0.23	0	0	0	0.47	
9	9	Спектр 270	9.79	2.34	1.94	56.35	0.52	0.2	0.95	1.99	7.02	0.64	0.04	0.51	1.01	0.01	0.02	1.85	0.18	5.56	0.13	8.98	
		Спектр 271	9.9	2.19	2.12	61.31	0.49	0.37	1.15	2.06	6.97	0.66	0.03	0.46	0.9	0.1	0	0.69	0.1	3.58	0.69	6.24	
10	10	Спектр 272	11.04	2.26	1.72	57.67	0.47	0.19	1.03	1.99	6.84	0.53	0.04	0.59	4.77	0.16	0.02	0.96	0.06	3.39	0.02	6.25	
		Спектр 273	10.58	1.97	2	59.92	0.36	0.39	1.15	2.7	6.99	0.45	0.09	0.81	0.81	0	0	2.07	0.01	3.35	0.36	5.99	
Светло-серый	11	Спектр 290	5.28	0.89	0.86	20.4	0.37	0	0.28	0.77	2.23	0.23	0.41	0.15	0	0.18	0	1.08	0.43	62.46	0	4	
		Спектр 291	11.96	2.45	1.55	58.10	0.43	0.00	0.79	1.33	6.90	0.15	0.05	0.60	0.57	0.09	0.02	1.33	0.22	3.99	0.00	9.48	
		Спектр 292	12.30	2.40	1.69	59.09	0.39	0.00	0.80	1.31	6.98	0.08	0.00	0.58	0.60	0.00	0.07	1.39	0.01	4.03	0.04	8.23	
		Спектр 293	11.56	2.02	2.36	60.58	0.43	0.16	1.01	1.71	6.78	0.38	0.07	0.39	0.98	0.13	0.12	1.06	0.06	3.18	0.14	6.87	
		Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.																					

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

Таблица 6. Результаты исследования элементного состава эмалей оборотной стороны привески-иконки методом РЭМ/ЭРМ (оксиды, мас. %)

Цвет	Зона анализа*	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb
Сине-фиолетовый	Спектр 319	11.00	2.77	1.34	58.16	0.32	0.00	0.73	1.89	6.79	0.11	0.00	0.60	1.81	0.51	0.02	0.00	0.00	4.61	0.00	9.34
	Спектр 320	10.45	2.69	1.34	57.77	0.18	0.00	0.77	2.02	7.22	0.10	0.00	0.61	2.13	0.29	0.10	0.18	0.00	4.51	0.00	9.65
	Спектр 321	8.98	2.68	2.81	55.17	0.48	0.06	0.88	2.2	6.97	0.38	0	0.65	5.04	0.3	0	0.34	0.26	4.61	0	8.19
	Спектр 322	9.13	2.61	2.47	56.55	0.29	0.15	0.87	2.23	6.96	0.21	0.03	0.64	2.9	0.49	0	0.27	0	5.47	0	8.74
13	Спектр 327	11.08	2.91	1.28	57.46	0.26	0.00	0.63	1.78	7.08	0.11	0.09	0.66	1.82	0.39	0.10	0.13	0.00	4.87	0.00	9.35
	Спектр 328	10.41	2.69	1.37	57.06	0.24	0.00	0.68	1.95	7.16	0.13	0.00	0.71	2.13	0.40	0.11	0.18	0.00	5.28	0.00	9.51
	Спектр 329	8.9	2.51	2.45	56.56	0.5	0.01	0.89	2.35	7.05	0.56	0	0.7	2.51	0.4	0.14	0.33	0	5.08	0	9.04
Красно-коричневый	Спектр 330	8.7	2.67	2.55	56.25	0.35	0	0.84	2.35	7	0.48	0.11	0.65	2.66	0.32	0.01	0.32	0.09	5.69	0	8.99
	Спектр 298	13.71	1.92	3.25	63.21	0.37	0.16	0.90	2.03	6.29	0.25	0.07	1.4	3.45	0.07	0.01	2.44	0.02	0.05	0	0.42
	Спектр 299	12.48	1.51	3.34	62.45	0.47	0.17	1.01	2.34	5.89	0.22	0	2.18	4.25	0	0	3.36	0.02	0.1	0	0.22
	Спектр 300	11.71	1.87	3.74	60.08	0.72	0.39	1.13	2.58	5.81	0.51	0.08	1.29	4.64	0	0.04	4.44	0.17	0.31	0	0.5
	Спектр 301	11.31	2.05	3.20	62.51	0.43	0.42	0.89	2.27	7.59	0.39	0.04	1.01	3.51	0.01	0.04	3.93	0.15	0.00	0.00	0.25
15	Спектр 311	13.74	2.22	2.66	63.37	0.45	0.05	0.74	2.03	8.05	0.25	0.04	0.99	3.38	0.00	0.00	1.44	0.10	0.00	0.00	0.49
	Спектр 312	13.76	2.13	2.81	63.41	0.34	0.23	0.75	2.12	7.98	0.22	0.00	0.96	3.27	0.00	0.00	1.36	0.06	0.19	0.00	0.43
	Спектр 313	11.39	2.09	3.99	62.92	0.54	0.37	0.86	2.31	7.77	0.40	0.03	0.91	3.81	0.06	0.02	1.50	0.22	0.21	0.00	0.61
	Спектр 314	11.69	2.06	4.18	62.77	0.51	0.33	0.90	2.41	7.41	0.29	0.00	0.79	3.63	0.00	0.05	1.54	0.09	0.00	0.00	1.36
	Спектр 294	12.80	0.61	2.23	73.12	0.02	0.39	1.14	0.80	6.77	0.10	0.02	0.46	0.72	0.05	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00	0.50
16	Спектр 295	15.27	0.75	2.14	70.30	0.18	0.31	1.12	0.90	6.94	0.15	0.09	0.43	0.79	0.00	0.00	0.11	0.00	0.02	0.29	0.19
	Спектр 296	2.16	1.08	3.71	79.69	0.26	0.73	1.16	1.65	6.05	0.23	0	0.1	1.41	0.04	0	0.12	0.03	0.12	1.45	0.02
	Спектр 297	1.81	1.11	3.24	79.77	0.38	0.61	1.25	2	6.16	0.38	0.02	0.15	1.26	0	0	0.2	0.08	0.12	1.18	0.27
	Спектр 302	16.62	2.17	2.20	62.48	0.70	0.16	0.99	0.81	7.55	0.12	0.02	0.51	2.42	0.01	0.00	0.37	0.00	0.05	0.00	2.82
	Спектр 303	8.53	0.88	2.52	75.38	0.13	0.35	1.21	1.02	7.45	0.15	0	0.11	1.03	0	0.05	0.19	0.1	0	0.7	0.21
17	Спектр 304	1.37	0.84	3.33	81.45	0.36	0.57	1.14	1.85	5.07	0.29	0.01	0.18	1.17	0.08	0.06	0.35	0.08	0.11	1.07	0.61
	Спектр 305	1.52	0.96	3.57	80.07	0.52	0.72	1.34	2.38	4.98	0.31	0.05	0.37	1.62	0.02	0	0.26	0.03	0.09	0.86	0.34
	Спектр 307	2.16	0.21	1.09	68.23	0.23	0	0.10	3.71	0.96	0.17	0	0.3	0.37	0	0.06	0.22	0	0.08	0	22.12
	Спектр 308	8.18	1.49	3.79	62.56	0.38	0	0.64	8.93	5.51	0.23	0	3.92	1.32	0	0	0.94	0	0.13	0.1	1.88
	Спектр 309	2.22	0.27	1.57	68.41	0.34	0	0.27	2.34	1.23	0.24	0	0.37	0.65	0	0.08	0.23	0	0.29	0.17	21.31
18	Спектр 310	7.65	1.12	4.16	63.97	0.54	0.12	0.83	8.51	5.08	0.45	0	3.06	1.46	0	0	0.37	0	0	0.08	2.61
	Спектр 315	11.27	1.71	3.62	63.88	0.38	0.15	0.71	3.95	6.96	0.28	0.02	4.17	1.31	0.00	0.05	0.21	0.19	0.00	0.00	1.14
	Спектр 316	11.86	2.41	2.35	65.23	0.24	0.19	0.86	4.06	8.11	0.19	0.07	2.53	0.9	0	0	0.13	0.06	0	0	0.79
	Спектр 317	9.46	2.2	4.11	64.36	0.61	0.26	1.06	5.03	7.45	0.44	0	2.37	1.69	0	0.06	0.12	0	0	0.03	0.73
	Спектр 318	10.02	1.47	4.03	62.42	0.48	0.24	0.95	4.82	6.31	0.35	0.00	4.60	1.44	0.05	0.00	0.30	0.10	0.00	0.00	2.42

Примечание. Курсив обозначает результаты, исключенные из интерпретации.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

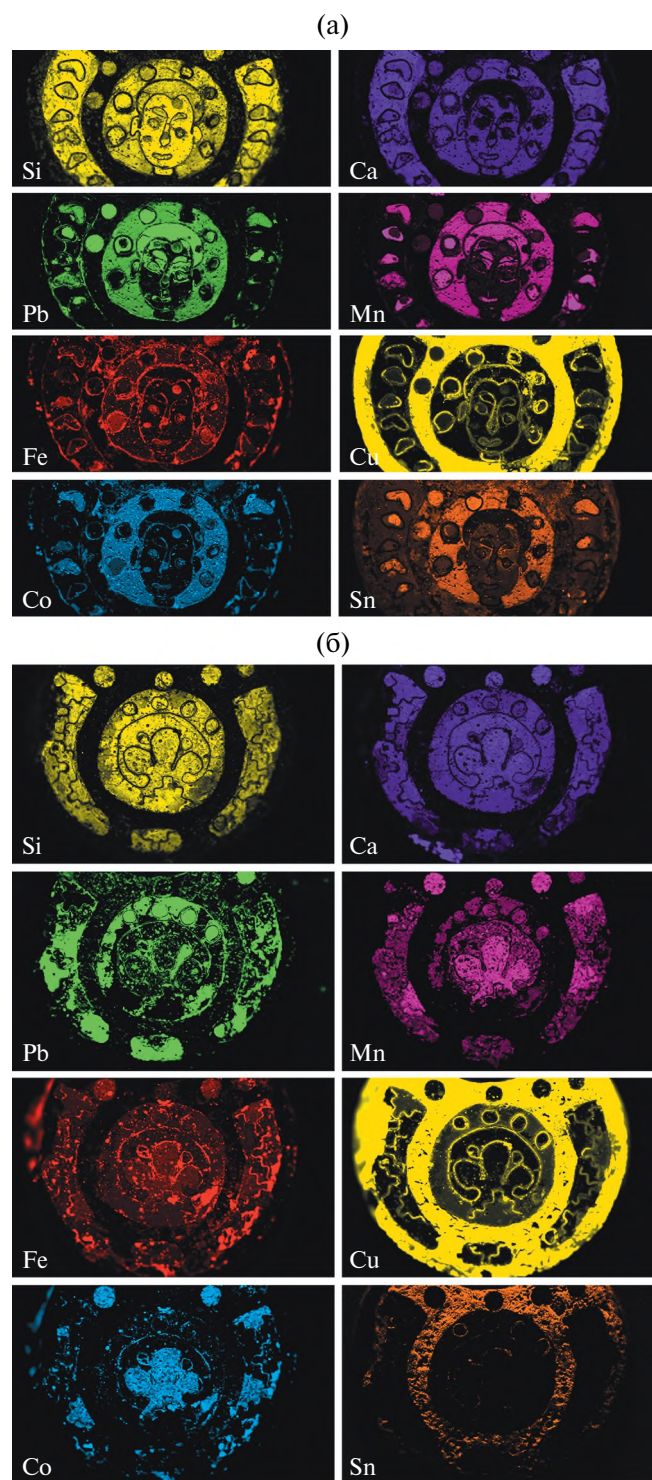


Рис. 4. Карты распределения элементов, полученные РФЛА-картированием по поверхности колта: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона.

Набор рецептурных норм, соотношенных с видами щелочного сырья, был определен для каждой школы стеклоделия. Например, для римской в целом характерно применение соды, при этом мастера столичной школы предпочитали варить стекло

по норме 3, а в римских провинциях – по нормам 2 и 2.5. Зола растений использовали на территории внутренних регионов Переднего Востока, в частности в Месопотамии применяли нормы 1.25 и 1.5, а сирийская школа придерживалась норм 1.5, 2 и 2.5 [15, С. 87, 106, 122, 127, 128]. Византийскую школу характеризует использование как соды, так и золы и главным образом норм 1, 1.25, 1.5 и 2 [16, С. 94, 95].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрим результаты исследования химического состава эмалей (табл. 7–12). Исходим из того, что эмаль в одной зоне должна была быть одного состава. Поэтому результаты, показавшие значительную неоднородность состава, были исключены из интерпретации (в табл. 1–6 они выделены курсивом). В некоторых случаях интерпретацию проводили исходя из средних значений основных стеклообразующих и вспомогательных материалов. Они обозначены в табл. 7–12 курсивом.

Сине-фиолетовая эмаль использована на обеих сторонах колта, привески и на лицевой стороне креста.

Эмали обеих сторон привески (табл. 7: 1, 2; табл. 8: 12, 13; рис. 3: 1, 2, 12, 13) и некоторых зон лицевой стороны колта (табл. 9: 1–3; рис. 1: 1–3; 4а) оказались идентичными. Использовано стекло класса Na–Ca–Si с повышенным содержанием оксида свинца (5.08–9.5%). В качестве источника щелочей использована зола растений засушливой зоны – галофитов (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*), в качестве источника щелочных земель – доломиты. Соединены компоненты по норме 1.25. В качестве красителя применен оксид кобальта, глушителя – оксид олова, обесцвечивателя – оксид марганца. По мнению А.Н. Галибина, стекла, окрашенные кобальтом, как и другие цветные, не нуждались в применении обесцвечивателя, так как это не имело смысла, поскольку красящее действие кобальта сильнее, чем железа [5, С. 30]. Однако в рассматриваемом случае содержание железа довольно высоко (1.7–2.7%), что могло помешать получению необходимого тона, для чего и был, по нашему мнению, применен обесцвечиватель. Следует отметить высокую концентрацию кобальта в эмалях обеих сторон привески – 0.36–0.44%, а также в эмали лицевой стороны колта – от 0.38 до 0.62%, что, вероятно, объясняет более темный цвет эмали на ней по сравнению с аналогичной эмалью оборотной стороны.

Эмаль, близкая названному выше составу, обнаружена на лицевой стороне креста (табл. 11: 1–3; рис. 2: 1–3). Отличиями являются другая рецептурная норма – 1.5, более низкое содержание кобальта – 0.26%, а также наличие помимо оксида марганца (0.58%) оксида сурьмы (0.63%), попавшего в стекло, видимо, вместе со свинцом (рис. 5а), что указывает на его геохимическую характеристику, отличную от

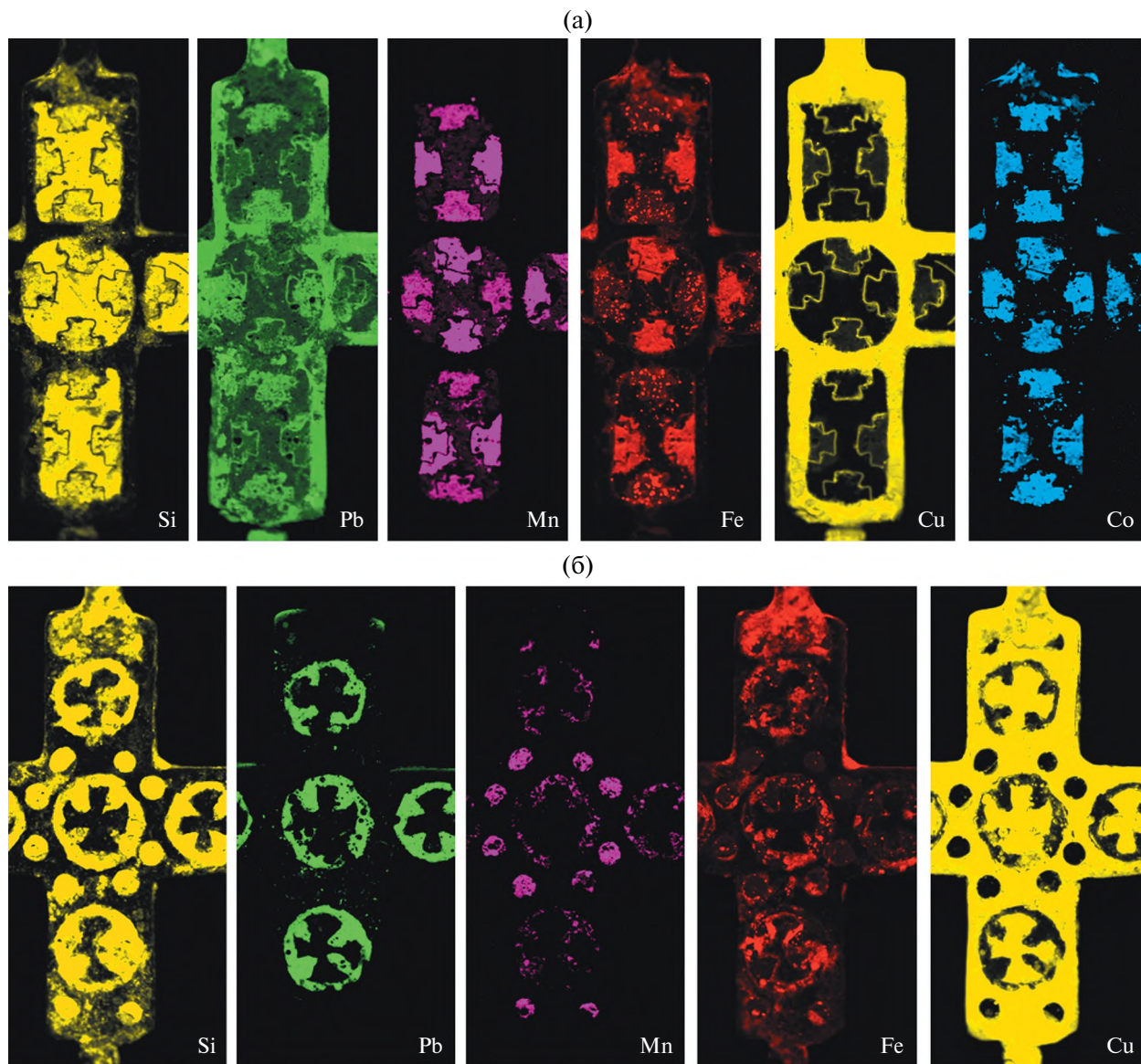


Рис. 5. Карты распределения элементов, полученные РФЛА-картированием по поверхности креста: а – лицевая сторона, б – оборотная сторона.

предыдущей [5, С. 50]. О примеси сурьмы к свинцу также сообщают Я.С. Фристоун и К.П. Степлтон, ссылаясь на месторождения свинцовых руд (галенитов) около Камсара (Иран, к югу от Кашана), содержащих небольшие количества сурьмы и описанных Дж.Е. Дэйтоном и Дж. Боулсом [17, Р. 126].

Совсем другой состав сине-фиолетовой эмали обнаружен на обороте колта (табл. 10: 16; рис. 1: 16). Была использована содовая эмаль химического класса Na–Ca–Si, а в качестве щелочноземельной составляющей – известняка. Компоненты соединены по рецептурной норме 2. В качестве красителя использован оксид кобальта (0.23%), глушителя – оксид сурьмы (3.5%). Содержания оксида марганца (0.7%) достаточно для

того, чтобы признать специальное использование его как обесцвечивателя (рис. 46). Однако В.А. Галибин особенно настаивал на отсутствии обесцвечивателя марганца у содовых стекол, окрашенных кобальтом. Присутствие в таких стеклах марганца в концентрациях выше 0.5% и достигающих 2% указывает, по его мнению, на применение кобальтовых руд с примесью марганца (типа асболана) или марганцевых руд с высоким содержанием кобальта (вады). Такие характеристики свойственны стеклам “европейского восточно-средиземноморского происхождения” в отличие от стекол восточного типа, для которых использовался кобальт иранского происхождения без заметных примесей марганца (больше 0.3%) [5, С. 37, 38].

Таблица 7. Химический состав эмалей лицевой стороны привески-иконки

Цвет	Сине-фиолетовый		Белый	Красно-коричневый			Серый	Черный	Светло-серый	
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
Класс	Na–Ca–Si		Na–Ca–Si	Na–Ca–Si			Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	
Источник щелочей	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части		сода	<i>зола Salicornia herbacea однолетники наземные части</i>	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части	
Норма	1.25		2	1.5	1.5		2.5	2	1.5	
Свинец	3 < Pb < 10		3 < Pb < 10						3 < Pb < 10	
Краситель	Co 0.36–0.42			Cu 1.24–1.32			Mn 0.47	Mn 3.5		
Обесцвечиватель	Mn 0.57–0.62		Mn 0.45	Mn 0.91–1.49					Mn 0.52–0.59	
Глушитель	Sn 4.93–5.08		Sn 2.49	Cu 1.24–1.32			Sb 0.49 (?)		Sn 3.39–3.73	

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

Таблица 8. Химический состав эмалей оборотной стороны привески-иконки

Цвет	Сине-фиолетовый		Красно-коричневый			Серый		Черный
Зона анализа*	12	13	14	15		16	17	18
Класс	Na–Ca–Si		Na–Ca–Si			Na–Ca–Si		Na–Ca–Si
Источник щелочей	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>		сода		<i>зола Salicornia herbacea однолетники наземные части</i>
Норма	1.25		1.5			2		2
Свинец	3 < Pb < 10							
Краситель	Co 0.36–0.44		Cu 1.46–3.93			Mn 0.45–0.51		Mn 4.39
Обесцвечиватель	Mn 0.61–0.69		Mn 0.91–1.01					
Глушитель	Sn 4.56–5.08		Cu 1.46–3.93			Sb 0.39 (?)		

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 3.

Таблица 9. Химический состав эмалей лицевой стороны колта

Цвет	Сине-фиолетовый				Белый	Бирюзовый		Красно-коричневый				Серый	
Зона анализа*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Класс	Na–Ca–Si				Na–Ca–Si	Na–Ca–Pb–Si		Na–Ca–Si				Na–Ca–Si	Na–Ca–Si
Источник щелочей	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>			сода	сода	<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>		<i>зола Kalidium caspicum однолетники наземные части</i>				сода	сода
Норма	1.25			1.25	1.75	1.25		1.5				1.5	2
Свинец	3 < Pb < 10			Pb > 10	Pb > 10								
Краситель	Co 0.38–0.62			Co 0.005	Cu 2.2–2.8		Cu 1.49–2.99				Cu 0.12 (?)	Mn 0.08 (?)	
Обесцвечиватель	Mn 0.58–0.61				Mn 0.26 (?)		Mn 0.65–0.69						
Глушитель	Sn 1.55–1.62			Sb 0.59 (?)	Sb 4.23	Sn 2.4–2.9		Cu 1.49–2.99				Cu 0.12 (?)	Sb 0.78 (?)

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 10. Химический состав эмалей оборотной стороны колта

Цвет	Сине-фиолетовый		Белый	Бирюзовый	Желтый	
	Зона анализа*		17	18	19	20
Класс	Na–Ca–Si		Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	Na–Ca–Si	
Источник щелочей	сода		сода	<i>сода</i>	сода	
Норма	2		2.5	2.5	3	
Свинец					3 < Pb < 10	
Краситель	Co <i>0.23</i>			Cu <i>2.36</i>	Fe 0.45–1.13	
Обесцвечиватель						
Глушитель	Sb <i>3.5</i>		Sb <i>2.02</i>	Sb <i>1.93</i>	Sb 0.53–0.81	

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 1.

Таблица 11. Химический состав эмалей лицевой стороны креста

Цвет	Сине-фиолетовый			Белый			Красно-коричневый		
	Зона анализа*			4	5	6	7	8	9
Класс	Na ₂ O–CaO–SiO ₂			Na ₂ O–CaO–SiO ₂			Na ₂ O–CaO–SiO ₂		
Источник щелочей	зола Kalidium caspicum однолетники наземные части			сода			зола Kalidium caspicum однолетники наземные части		
Норма	1.5			2			1.5		
Свинец	3 < Pb < 10								
Краситель	Co <i>0.26</i>						Cu <i>1.57</i>		
Обесцвечиватель	Mn <i>0.58</i>						Mn <i>0.95</i>		
Глушитель	Sn <i>1.08</i>			Sb <i>4.04</i>			Cu <i>1.57</i>		

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

Таблица 12. Химический состав эмалей оборотной стороны креста

Цвет	Белый		Зеленый	
	Зона анализа*		13	14
Класс	Na ₂ O–CaO–SiO ₂		Na ₂ O–CaO–PbO–SiO ₂	
Источник щелочей	сода		сода	
Норма	2		2	
Свинец			Pb > 10	
Краситель			Cu <i>3.57</i>	
Обесцвечиватель				
Глушитель	Sb <i>3.74</i>			

Примечание. Курсивом обозначены результаты, полученные по средним значениям.

*Номера зон анализа соответствуют номерам на рис. 2.

Согласимся с его мнением, поскольку ни одна из остальных содовых эмалей других цветов не имеет в своем составе марганца.

Также содовая эмаль использована для одной зоны лицевой стороны колта (табл. 9: 4; рис. 1: 4). Высокое содержание свинца (17.2%) и низкое кальций (4.29%) позволило определить химической класс как Na–Pb–Si. В качестве источника щелочных земель использованы доломитовые известняки. Рецептурная норма с учетом концентрации свинца составила 1.25. Содержание оксида кобальта – традиционного красителя сине-фиолетового цвета – составляет всего 0.005%, тогда как в предыдущих случаях его концентрация равнялась десятым долям процента. Однако кобальт обладает сильным красящим действием, что позволяет ему окрашивать стекло уже при концентрации 0.001% [5, С. 37]. Оксид сурьмы, концентрация которого 0.59%, вероятно, следует признать обесцвечивателем [18, Р. 1226]. Тогда получается, что в отличие от всех предыдущих эмалей сине-фиолетового цвета данный состав не имеет глушителя. Но следует обратить внимание на необычный внешний вид обсуждаемой эмали, заполнившей кружок, образованный позолоченной проволокой (рис. 1: 4). Центр его занимает квадрат сине-фиолетового

цвета, остальные участки имеют серый цвет. Возможно, анализ был выполнен на границе двух цветов, что и показало заниженное содержание указанных элементов и завышенное — свинца (рис. 4а).

Красно-коричневая эмаль использована на обеих сторонах привески и на лицевых сторонах колта и креста.

Эмали обеих сторон привески (табл. 7: 4–6; 8: 14, 15; рис. 3: 4–6, 14, 15) и некоторых зон лицевой стороны колта (табл. 9: 8–11; рис. 1: 8–11; 4а) оказались идентичными. Это стекло класса Na–Ca–Si, сваренное на золе растений засушливой зоны (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*) и доломитовых известняках. Эти два компонента соединены по норме 1.5. Красителем и одновременно глушителем является металлическая медь или закись меди, а обесцвечивателем — оксид марганца. Во всех случаях отмечено высокое содержание оксида железа (от 3.33 до 5.25%), добавленного для восстановления меди [19, Р. 56].

Такой же состав эмали, за исключением примеси сурьмы (0.19%), обнаружен на лицевой стороне креста (табл. 11: 7–9; рис. 2: 7–9; 5а). Здесь это, вероятно, также связано со свинцом, хоть и в небольшой концентрации (0.8%), попавшим в шихту с медным сплавом.

Совсем другой состав красно-коричневой эмали присутствует на одной из зон лицевой стороны колта (табл. 9: 12; рис. 1: 12; 4а). Здесь использована эмаль класса Na–Ca–Si, сваренная на соде и известняках по норме 1.5. Содержание меди чрезвычайно низкое (0.12%), что недостаточно для окрашивания и глушения. В отличие от предыдущих красно-коричневых эмалей содержание оксида железа низкое (0.45%), что также вряд ли может считаться красителем. Зато, очевидно, использован оксид сурьмы, концентрация которого (4.85%) указывает на его применение в качестве глушителя, что при производстве непрозрачных красно-коричневых стекол, глушенных металлической медью или закисью меди, обычно бывает излишним. В данном случае сурьма была добавлена, вероятно, для усиления роста частиц меди [20, Р. 117].

Важно отметить, что во всех случаях анализ красно-коричневых эмалей показал невысокую концентрацию свинца (0.04–3.88%). Аналогичное низкое содержание свинца характеризует лиможские эмали [19, Р. 58]. Это отличается от высокой концентрации свинца, обычно содержащегося в так называемых сургучных стеклах и эмалях римского времени в количестве 15–30%.

Белая эмаль использована на обеих сторонах колта и креста, а также на лицевой стороне привески.

Эмали на обеих сторонах колта (табл. 9: 5; 10: 17; рис. 1: 5, 17; 4) и креста (табл. 11: 4–6; 12: 10, 11; рис. 2: 4–6, 10–12; 5) оказались содовыми (класс

Na–Ca–Si), заглушенными оксидом сурьмы. У креста в качестве источника щелочных земель использованы доломиты, а компоненты соединены по норме 2. Такой же щелочноземельный источник применен для эмали на оборотной стороне колта (рис. 1: 17), а компоненты соединены по норме 2.5. На лицевой стороне (рис. 1: 5) использованы известняки, а рецептурная норма равна 1.75.

Иным оказался состав белой эмали на лицевой стороне привески (табл. 7: 3; рис. 3: 3). Здесь использовано стекло класса Na–Ca–Si, сваренное на золе растений засушливой зоны (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*) и доломитовых известняках. Эти два компонента соединены по норме 2. В составе присутствует добавка свинца (4.69%). При отсутствии красителя применен глушитель олово. Содержание марганца (0.45%) указывает на его использование в качестве обесцвечивателя. Наличие сурьмы (0.99%), так же как и в случае с сине-фиолетовой и красно-коричневой эмалями креста, является геохимической характеристикой свинца.

Серая эмаль отмечена на обеих сторонах привески (табл. 7: 7; 8: 16, 17; рис. 3: 7, 16, 17) и на лицевой стороне колта (табл. 9: 13; рис. 1: 13; 4а). Во всех случаях применена эмаль класса Na–Ca–Si, сваренная на соде и доломитовых известняках. Но были использованы разные рецептурные нормы: для лицевой стороны колта (табл. 9: 13; рис. 1: 13) и оборотной стороны привески норма 2 (табл. 8: 16, 17; рис. 3: 16, 17), для лицевой стороны привески (табл. 7: 7; рис. 3: 7) — 2.5. Содержание оксида сурьмы (0.39–0.78%) должно указывать на его применение в качестве обесцвечивателя. Тем более, что эмаль здесь не глухая. Но она и не прозрачная, а скорее замутненная, просвечивающая, напоминающая камень, например мрамор. Возможно, сурьма в такой небольшой концентрации выполняет роль замутнителя, что было необходимо при изготовлении эмали для изображения личного. Такой же способ получения стекла телесного оттенка — введение уменьшенного содержания сурьмы по сравнению с концентрацией, необходимой для варки белых глухих стекол, — отмечен в тессерах из мозаик римских церквей [21, Р. 18]. Небольшую добавку оксида марганца (0.45–0.51%), обнаруженную в составе эмали привески, по-видимому, можно считать красителем, позволявшим получать стекло слегка розоватого оттенка, использовавшегося для изображения ликов [21, Р. 13]. В эмали колта содержание марганца низкое — 0.08%, однако достаточно высокое (0.76%) в тех точках, которые были признаны неудовлетворительными по содержанию основных компонентов (натрия, калия, кальция, магния, свинца и алюминия) и не учитывались при интерпретации результатов.

Зеленая эмаль отмечена на лицевой стороне колта и оборотной стороне креста. Эмаль на оборотной стороне креста (табл. 12: 13, 14; рис. 2: 13,

14; 56) содержит высокую концентрацию свинца (11.69%), поэтому отнесена к химическому классу Na–Ca–Pb–Si, сваренному на соде и известняках, соединенных по норме 2. Красителем послужил оксид меди (3.57%) в присутствии свинца. В составе есть примесь олова (0.9%), однако эмаль прозрачная. Вероятно, здесь олово является спутником меди, которая вводилась в стекло в виде оловянной бронзы. В этом случае важно соотношение олова и меди, которое не должно превышать 0.3 [5, С. 33]. В данном случае оно равно 0.25.

Зеленая эмаль на лицевой стороне колта, возможно, использовалась для обозначения глаз (табл. 1: 14; рис. 1: 14; 4а). Она подверглась сильному разрушению, в результате чего нельзя установить класс стекла, сырьевые материалы, рецептурную норму. Можно лишь говорить о значительном присутствии в составе оксида свинца (25%), а также оксида меди (4.4%), который, вероятно, играл роль красителя, указывающего на то, что глаза изображенного имели бирюзовый или зеленый цвет. Кроме того, в эмали отмечено высокое содержание оксида железа (11.9%).

Бирюзовая эмаль отмечена только на колте как на лицевой, так и на оборотной стороне. Состав их оказался разным. На лицевой стороне колта (табл. 9: 6, 7; рис. 1: 6, 7; 4а) эмаль содержит высокую концентрацию свинца (16.9–18.43%) и потому отнесена к классу Na–Ca–Pb–Si, сваренному на золе растений засушливой зоны (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*) и доломитов. Эти компоненты соединены по норме 1.25. Эмаль окрашена оксидом меди и заглушена оксидом олова. Содержания марганца 0.26% недостаточно для действия обесцвечивателя. Интересно, что стекло такого состава, цвета и прозрачности вновь появляется на территории Руси в золотоордынский период в виде перстней и бус [22, Р. 245, 246; 23, С. 372].

Для бирюзовой эмали оборотной стороны (табл. 10: 18; рис. 1: 18; 4б) использовано стекло класса Na–Ca–Si, сваренное на соде и доломитовых известняках по норме 2.5. Красителем служил оксид меди, глушителем – оксид сурьмы.

Эмаль *желтого цвета* использована только на оборотной стороне колта (табл. 10: 19, 20; рис. 1: 19, 20; 4б). Стекло отнесено к классу Na–Ca–Si, сваренному на соде и доломитовых известняках по норме 3. Красителем, по-видимому, следует считать оксид железа (0.45–1.13%) в присутствии свинца (6.81–7.72%) [24, С. 228]. Концентрации оксида сурьмы (0.58–0.81%) не достаточно для глушителя [11, С. 108], но поскольку традиционно считается, что для получения глухого желтого стекла применялся сурьмянокислый свинец [19, Р. 54, 55], вероятно, при использовании этого соединения такого содержания было достаточно.

Коричневая эмаль, использованная только для лицевой стороны колта (табл. 1: 15; рис. 1: 15; 4а), находится в плохом состоянии сохранности.

Содержания щелочных и щелочноземельных компонентов здесь чрезвычайно низкие. Обнаружена высокая концентрация оксида свинца (31.5%), а также медь (1.6%), марганец (1%) и железо (1.3%).

Эмаль *черного цвета* присутствует только на привеске как на лицевой (табл. 7: 8; рис. 3: 8), так и на оборотной стороне (табл. 8: 18; рис. 3: 18). В обоих случаях стекло отнесено к классу Na–Ca–Si, сварено на золе наземных частей однолетнего растения *Salicornia herbacea*, в качестве источника щелочных земель использованы доломитовые известняки, компоненты соединены по норме 2. В качестве красителя использован оксид марганца в высокой концентрации (3.5–4.39%).

Светло-серая эмаль отмечена только на лицевой стороне привески (рис. 3: 9–11). Стекло можно отнести к классу Na–Ca–Si с повышенным содержанием свинца (6.25–8.19%). В качестве источника щелочей использована зола растений засушливой зоны – галофитов (наземные части однолетнего растения *Kalidium caspicum*), в качестве источника щелочных земель – доломиты. Соединены компоненты по норме 1.5. Для глушения стекла использован оксид олова (3.39–3.73%), для обесцвечивания – оксид марганца (0.52–0.59%) (табл. 7: 10, 11).

Таким образом, ряд эмалей одинаковых цветов имеют разный состав. Например, сине-фиолетовая эмаль зафиксирована нескольких типов:

- на золе с повышенным содержанием свинца, оловом в качестве глушителя, марганцем в качестве обесцвечивателя и рецептурными нормами 1.25 и 1.5;
- на соде без свинца с глушителем сурьмой;
- на соде с высоким содержанием свинца и сурьмой в качестве глушителя (?).

Первый тип с нормой 1.25 зафиксирован на обеих сторонах привески и на лицевой стороне колта, с нормой 1.5 – на кресте; второй тип – на оборотной стороне колта; третий – в одной зоне его лицевой стороны.

Красно-коричневая эмаль выявлена двух типов:

- на золе с глушителем медью и обесцвечивателем марганцем;
- на соде с сурьмой.

Первый тип зафиксирован на обеих сторонах привески, на лицевых сторонах колта и креста, второй – в одной зоне лицевой стороны колта.

Белая эмаль использована двух типов:

- на соде с глушителем сурьмой;
- на золе с повышенным содержанием свинца, глушителем оловом и обесцвечивателем марганцем.

Первый тип отмечен на обеих сторонах колта и креста, но при соединении компонентов использованы разные нормы: для креста 2, для лицевой стороны колта 1.75, для оборотной – 2.5. Второй тип присутствует на привеске.

Бирюзовая эмаль есть только на колте, но и здесь использованы разные типы:

- на лицевой стороне – на золе с высоким содержанием свинца, заглушенный оксидом олова;
- на оборотной – на соде без свинца с сурьмой в качестве глушителя.

Остальные цвета эмалей одного типа. Серая эмаль содовая с глушителем (?) сурьмой. Она есть на колте и привеске, но на них использованы разные рецептурные нормы. Черная эмаль золистая с красителем марганцем. Она использована только на привеске, на обеих сторонах. Эмаль желтого цвета содовая с повышенным содержанием свинца и глушителем сурьмой. Она отмечена только на обороте колта. Светло-серая эмаль золистая с повышенным содержанием свинца, глушителем оловом и обесцвечивателем марганцем. Она используется только на лицевой стороне привески. Зеленая эмаль содовая с высоким содержанием свинца. Она отмечена на обороте креста. Возможно, такая же эмаль была использована для лицевой стороны колта, но она имеет очень плохую сохранность.

Итак, для украшения всех трех предметов использованы как содовые, так и золистые эмали. Содовые эмали сопровождают сурьма в качестве глушителя (исключением служит прозрачная зеленая эмаль) и в некоторых случаях свинец: для окрашивания желтой и зеленой эмалей; также в одном случае высокая концентрация свинца (более 10%) содержится в эмали сине-фиолетового цвета.

Золистые эмали (за исключением красно-коричневой и черной) имеют в составе глушитель олово и свинец в концентрации менее 10%, за исключением бирюзовой эмали, где его содержание превышает 10%. Для обесцвечивания золистых эмалей (за исключением черной) добавляли марганец.

Всего отмечено шесть рецептурных норм соединения легкоплавких фракций: 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3. Нормы 1.75, 2.5 и 3 реализованы только на соде. Остальные использованы как для содовых, так и для золистых стекол.

Самое большое разнообразие типов эмалей отмечено у колта, их 11 (хотя цветов в палитре всего восемь), среди них три золистых и восемь (?) содовых. У привески шесть типов, среди которых только один содовый, остальные золистые. У креста четыре типа эмалей, из них два золистых и два содовых.

У привески как на лицевой, так и на оборотной сторонах есть и золистые, и содовые эмали. У колта и креста все эмали оборота содовые, на лицевой стороне этих предметов зафиксированы как золистые, так и содовые эмали. Причем на лицевой стороне колта использованы разные типы эмалей: сине-фиолетового и красно-коричневого цветов: эмаль на золе выявлены в нескольких зонах, а содовые – только в одной соответствующих цветов.

Наибольшие совпадения типов эмалей одинаковых цветов, находящихся на лицевой и оборотной

сторонах, зафиксированы у привески. Это эмали сине-фиолетового, красно-коричневого, черного и серого цветов, хотя у серой есть различия по рецептурной норме. На лицевой и оборотной сторонах колта один и тот же тип выявлен только для белой эмали, хотя использованы разные рецептурные нормы. У креста на лицевой и оборотной сторонах полное совпадение есть только у типа белой эмали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интересно, что для украшения рассматриваемых объектов были использованы эмали таких же составов, которые ранее были отмечены для лиможских эмалей X–XIV вв. [19]. При их изучении было установлено использование двух групп эмалей: сваренных на соде с участием сурьмы, а также с использованием свинца не более 10%, в том числе для желтых и зеленых эмалей; и золистые эмали, в составе которых вместо сурьмы используется олово и отмечены более высокие содержания свинца. Важно отметить, что эти две группы различаются хронологией, границей между ними является вторая четверть XIII в. Содовые эмали относятся к ранней группе, золистые – к поздней. При этом в течение короткого периода конца XII–начала XIII в. зафиксировано использование обоих типов эмалей на одном предмете [19, Р. 55].

Аналогичную картину наблюдаем в рассматриваемых случаях. На оборотных сторонах колта и креста использованы эмали только ранней группы, на лицевых сторонах этих предметов – эмали как первой, так и второй группы. У привески на обеих сторонах отмечены эмали обеих групп.

Такое сочетание двух хронологических групп эмалей, возможно, позволяет датировать исследуемые объекты концом XII–началом XIII в. Кроме того, разный состав эмалей одинаковых цветов на одном предмете говорит о том, что эмальерные работы выполнялись мастером-ювелиром, не знакомым со стеклоделательным производством, и получавшим эмали в виде кусков или готового порошка. В своей работе мастер ориентировался только на цвета эмалей.

Эмали ранней группы, выполненные на соде, близки римской стекловаренной традиции, которая, по мнению исследователей лиможских эмалей, могла сохраниться до второй четверти XIII в. [19, Р. 59]. Это предположение представляется вполне реальным, хотя не указано, где это могло иметь место. Здесь следует вспомнить, что римское стеклоделие послужило одной из основ формирования византийской стеклоделательной школы, в результате чего римское и византийское стекловарения связаны в единое целое по линии предок–потомок [15, С. 167; 16, С. 98]. На это указывают примененные рецептурные нормы. В частности, нормы 1.5, 1.75, 2, 2.5 и 3 известны с древности, в том числе они использовались в римской стекловаренной школе, где составляли ~90%. Продолжая римские традиции, их использовали в византийской школе,

но там они уже не имели такого преобладающего значения и составляли немногим более половины. Норма 1.25 характерна только для византийской школы, где составляла чуть более 15%, а вместе с другими чисто византийскими нормами 0.75 и 1 — около 40% [16, С. 94, 95]. Важно то, что византийская норма 1.25 реализована не только на золе, но и на соде (в случае синие-фиолетовой эмали на лицевой стороне колта).

В связи с идеей сохранения римской стекловаренной традиции, предполагающей использование в качестве щелочной компоненты соды, исследователи указывают только одну проблему: считается, что с конца IX в. стеклоделы Ближнего Востока из-за значительного увеличения объемов производства стекла и дефицита египетской соды прекратили использование этого источника щелочей и перешли на применение золы галофитов. Основными причинами нехватки соды называются политические причины, в том числе внутренняя политическая нестабильность в регионе дельты Нила и Вади Натрун в VII, VIII и IX вв., в результате чего добыча соды и ее поставки за пределы Египта были затруднены [25, Р. 194; 26, Р. 528, 529]. В результате к XI в. на территории Ближнего Востока производство содового стекла постепенно прекратилось, и стеклоделы перешли на изготовление стекла на основе золы галофитов — традиционного для регионов Месопотамии и Сирийского сырья, используемого ими еще с эпохи бронзы.

Кроме того, считается, что использование соединений сурьмы относится к периоду не позднее середины IV в. [18, Р. 1234]. Однако это утверждение опровергается исследованием, установившим использование этого материала в белой эмали алтаря святого Амвросия IX в. в Милане, изготовленной на растительной золе. Кроме того, в содовых стеклах мозаик римских церквей установлено непрерывное применение сурьмы с IV по XII в. И только в XIII в. при производстве тессер для мозаичных произведений в Риме перешли на использование глушителя олова [21, Р. 18]. Однако есть основания полагать, что использование сурьмы в качестве глушителя продолжалось и в более позднее время. Например, исследование глазурей итальянского (Кастелли, Абруццо) майоликового сосуда XVI в. из Нижегородского государственного художественного музея показало наличие сурьмы (3%) в белой непрозрачной свинцовой (бесщелочной) глазури [27, С. 117. Табл. 1]. Близкий состав (свинцово-кремнеземное стекло с сурьмой в количестве 1.8%) был обнаружен при исследовании бусины из черного стекла, найденной на подмосковном поселении Настасьино XIII—XV вв. [28, С. 69, 70].

Помимо содовых эмалей рассматриваемых объектов и упомянутых выше эмалей Лиможа, а также эмалей византийского золотого энколпиона середины X в. [19, Р. 59] и некоторых эмалей золотой квадрифолийной подвески из Новгорода начала XIII в. [29, С. 113, 114], также сваренных на соде,

известно некоторое количество изделий из содового стекла, относимых ко времени начала—первой трети II тыс. н. э. Среди них браслеты из синего, пурпурного и зеленого стекла X—XII вв. из византийской крепости Исакча (Вичина) в Румынии [30, Р. 1026, 1029], браслеты из белого, пурпурного и зеленого стекла XI—XII вв. из византийского городского центра на территории современной деревни Нуфэру (Преславица) в Румынии [31, Р. 2882, 2887]. Помимо упомянутых выше мозаичных стекол из церквей IV—XII в. Рима есть сведения о содовых стеклах IX—XIII вв. из других мест Италии [32, Р. 83]. Есть некоторое количество подобных находок и на территории Руси: синие-фиолетовый бисер из погребения конца XII в. на территории кремля Дмитрова Московской области [33, С. 126, 132. Табл.]; черный перстень, украшенный разноцветной крошкой, из Дмитровского кремля [22, Р. 248. Таб. 2. An. No 754—48; 23, С. 369. Табл. 2. № ан. 754—48]; перстни из глухого бирюзового стекла из Московского Кремля, один из которых датирован второй половиной—концом XIII в. [34, С. 222, 305, 310. Табл. II, III; 22, Р. 247. Таб. 2. An. No 725—24, 32; 23, С. 367. Табл. 2. № ан. 725—24, 32]; синие-фиолетовый сосуд X—XIII вв. из Новгорода и смальта такого же цвета XI—XIII вв. из Софийского собора Киева [5, С. 37. Табл. 15, 1850, 1912]; фрагмент сосуда из бесцветного стекла с росписью эмалью и золотом первой половины XIV в. из Переяславля Рязанского [35, С. 333]; фрагмент сосуда из Твери конца XIV в. [36, С. 143].

Исследователи предлагают два варианта решения проблемы существования содовых стекол позднее XI в. Согласно первому предполагается, основываясь на сообщении Теофила, что для эмальерных работ использовались стекла, находимые в римских мозаиках, в частности в Италии. Именно такое решение было предложено для содовых эмалей золотой квадрифолийной подвески из Новгорода начала XIII в. [29, С. 116]. При этом исследователи лиможских эмалей отмечают, что трудно поверить в достаточное количество римских мозаик для обеспечения эмальерного производства в Лиможе и долине Мааса, которое продолжалось в течение нескольких столетий. Кроме того, постоянство составов эмалей разных цветов у тех же лиможских эмалей плохо согласуется с разными нестабильными поставками римских тессер в течение нескольких столетий [19, Р. 58].

Второй вариант, сторонниками которого мы являемся, предполагает существование других источников соды или других природных источников натрия, помимо Вади Натрун в Египте [19, Р. 59]. Сегодня известно несколько соленых озер, которые могли являться такими источниками [37, Р. 126]. Например, озеро Пикролимни в греческой Македонии, описанное Плинием. Проведенный анализ воды из озера, считавшегося источником натрия в римское и ранневизантийское время, подтвердил

повышенное содержание в ней бикарбоната натрия [38]. Начиная с римского периода важным источником соды было озеро Ван на востоке Анатолии. О нем есть упоминания у Страбона и у митрополита Фессалоникийского Евстафия, жившего в XII в. Подтверждением этих исторических документов стал анализ воды, взятой из озера, который показал, что содержание карбонатов в ней примерно в 100 раз превышает содержание карбонатов в морской воде. Предположительно возможным источником соды было озеро Аль-Джабул на севере Сирии, юго-восточнее Алеппо. Есть документальные сведения об источнике соды на озере Тарабия в Верхнем Египте, который впервые начал разрабатываться в IX в. [26, Р. 523, 524; 39, Р. 66, 67]. Кроме того, письменные источники содержат сведения о возобновлении добычи залежей соды около 1190 г. в египетской Вади Натрун [26, Р. 528]. Несмотря на то что в источнике нет указаний, для каких целей использовалась добытая сода, можно предполагать, что она могла применяться в стекольной промышленности.

Почти абсолютное сходство химического состава эмалей рассматриваемых объектов и Лиможа говорит не о местном изготовлении стекол для эмалей, а об их происхождении из одного производственного центра, предположительно, из Византии. Например, по мнению Т.И. Макаровой, византийцы были изобретателями зеленой прозрачной эмали, похожей на изумруд [4, С. 4]. Возможно, такая эмаль присутствует на обороте рассматриваемого креста. Вероятно, в Византии существовало специализированное производство стекол для эмалей (о чем говорят особенности некоторых эмалей, в частности глушение эмалей сине-фиолетового цвета, чего никогда не отмечалось для других изделий из стекла этого цвета), которое до начала XIII в. продолжало римские стекловаренные традиции, основанные на изготовлении содового стекла. После этого рубежа произошли изменения, в результате которых зафиксирована смена традиции — для производства эмалей стали использовать золистые стекла. Возможно, этот рубеж связан с изменениями, произошедшими в истории Византии в это время — речь идет о взятии Константинополя крестоносцами в 1204 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Относительно места изготовления рассматриваемых изделий можно предполагать их киевское производство. На это косвенно указывает почти абсолютное сходство изучаемых эмалей и Лиможа. Очевидно, что Киев, как и Лимож, получал эмали напрямую из Византии. Дальнейшее их распространение по территории Руси привело бы, скорее всего, к смешению составов (добавлению эмалей местных рецептов). Другое решение вопроса о происхождении связано с мнением Т.И. Макаровой о том, что из Киева во Владимир Андреем Боголюбским были вывезены мастера-эмальеры.

Этот вывод Т.И. Макарова сделала, основываясь на связи золотых колтов из владимирских кладов с киевскими традициями [4, С. 34, 35, 99]. Это предположение косвенно подтверждается местами находок рассматриваемых объектов. Отметим, что Т.Ф. Мухина при первой публикации колта также склонялась к его владимирскому происхождению [6, С. 154]. В любом случае мастера, русские или иностранные (последнее, в частности, предполагалось для иконки-привески [9, С. 211]), должны были иметь тесные связи с Киевом.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кондаков Н.П.* История и памятники византийской эмали. СПб.: типография М.М. Стасюлевича, 1892. 394 с.
2. *Забелин И.Е.* Историческое обозрение финифтяного и ценинного дела в России. СПб.: тип. Экспедиции заготовления гос. бумаг, 1853. 101 с.
3. *Дроздов А.А., Андреев М.Н.* // История и педагогика естествознания. 2018. № 4. С. 49.
4. *Макарова Т.И.* Перегородчатые эмали Древней Руси. М.: Наука, 1975. 133 с.
5. *Галибин В.А.* Состав стекла как археологический источник. *Ars vitraria experimentalis.* (Труды ИИМК РАН. Т. 4). СПб.: Петербургское востоковедение, 2001. 216 с.
6. *Мухина Т.Ф.* // Археология Владимиро-Суздальской земли. Материалы научного семинара. Вып. 2. М.: ИА РАН, 2008. С. 147.
7. *Столярова Е.К., Зайцева И.Е., Мухина Т.Ф. и др.* // Междисциплинарные исследования объектов культурного наследия естественно-научными методами: материалы Всероссийской научной конференции (г. Симферополь, 5–7 октября 2022 г.) / Отв. ред. Хайрединова Э.А., Яцишина Е.Б. Симферополь: Антиква, 2022. С. 143.
8. *Макаров Н.А., Зайцева И.Е.* // Российская археология. 2019. № 4. С. 182.
9. *Столярова Е.К., Коваленко Е.С., Мурашев М.М. и др.* // Средневековые искусства и ремесла. К 90-летию со дня рождения Татьяны Ивановны Макаровой. М.: ИА РАН, 2021. С. 185.
10. *Kovalenko E.S., Murashev M.M., Stolyarova E.K. et al.* // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 6. P. 1073.
11. *Щанова Ю.Л.* Древнее стекло. Морфология, технология, химический состав. М.: МГУ, 1989. 120 с.
12. *Ščapova J.* // Research on Glass of the Lusatian and Pomeranian Cultures in Poland / Ed. Malinowski T. (*Archaeologia interregionalis.* V. 12). Słupsk: Academia Paedagogica, 1990. P. 87.
13. *Stawiarska T.* Szkła z okresu wpływów rzymskich z Północnej Polski. *Studium technologiczne.* Wrocław; Warszawa; Kraków; Gdańsk; Łódź: Ossolineum, 1984. 156 s.
14. *Столярова Е.К.* // Труды II (XVIII) Всероссийского археологического съезда в Суздале. Т. 3. М.: ИА РАН, 2008. С. 405.

15. *Щанова Ю.Л.* Очерки истории древнего стеклodelия (по материалам долины Нила, Ближнего Востока и Европы). М.: МГУ, 1983. 200 с.
16. *Щанова Ю.Л.* Византийское стекло. Очерки истории. М.: Эдиториал УРСС, 1998. 288 с.
17. *Freestone I.C., Stapleton C.P.* // Gilded and enamel glass from the Middle East / Ed. Ward R. London: British Museum, 1998. P. 122.
18. *Schibille N., Sterrett-Krause A., Freestone I.C.* // Archaeol. Anthropol. Sci. 2017. V. 9. № 6. P. 1223.
19. *Biron I., Dandridge P., Wypyski M.T. et al.* // Enamels of Limoges 1100–1350. New York: The Metropolitan Museum of Art, 1996. P. 48.
20. *Barber D.J., Freestone I.C., Moulding K.M.* // From Mine to Microscope. Advances in the Study of Ancient Technology / Eds. Shortland A.J. et al. Oxford: Oxbow Books, 2009. P. 115.
21. *Verità M., Santopadre P.* // J. Glass Studies. 2010. V. 52. P. 11.
22. *Stolyarova E.K.* // Krajinou archeologie, krajinou skla. Studie věnované PhDr. Evě Černé (Through the Landscape of Archaeology, Landscape of Glass. Studies dedicated to PhDr. Eva Černá) / Eds. Tomková K., Venclová N. Praha: Archeologický ústav AV ČR, Praha; Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech, 2020. P. 241.
23. *Столярова Е.К.* // Эпоха всадников на Северном Кавказе: к 90-летию Веры Борисовны Ковалевской. Под ред. Албеговой З.Х. и др. М.: ИА РАН, 2021. С. 362.
24. *Дроздов А.А., Андреев М.Н.* // Поиск длиною в жизнь: К 90-летию Юлии Леонидовны Шаповой. М.: ИНФРА-М, 2022. С. 226.
25. *Whitehouse D.* // J. Glass Studies. 2002. V. 44. P. 193.
26. *Shortland A., Schachner L., Freestone I. et al.* // J. Archaeol. Sci. 2006. V. 33. P. 521.
27. *Медведева С.В.* Исследование и реставрация итальянского майоликового сосуда XVI века из Нижегородского государственного художественного музея. Дипломная работа. 2009. М. 137 с.
28. *Столярова Е.К.* // Средневековое поселение На-стасьино. (Труды Подмосковной экспедиции ИА РАН. Т. 2). М.: ИА РАН, 2004. С. 69.
29. *Валиулина С.И., Румянцева О.С., Ващенко Е.С. и др.* // Российская археология. 2022. № 3. С. 107.
30. *Bugoi R., Poll I., Mănușu-Adameșteanu Gh. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 307. № 2. P. 1021.
31. *Bugoi R., Poll I., Mănușu-Adameșteanu Gh. et al.* // J. Archaeol. Sci. 2013. V. 40. P. 2881.
32. *Verità M., Zecchin S.* // Produzione e distribuzione del vetro nella storia: un fenomeno di globalizzazione. Atti delle XI Giornate Nazionali di Studio sul vetro in memoria di Gioia Meconcelli (Bologna, 16–18 dicembre 2005). Trieste: Editreg, 2011. P. 81.
33. *Столярова Е.К.* // Древности Поочья. Сборник научных работ к 60-летию В.В. Судакова. Сост. Гомзин А.А., Завьялов В.И., Кусова И.Г.; отв. ред. Никитин А.О. Рязань: РИКО, 2016. С. 124.
34. *Столярова Е.К.* Стекло средневековой Москвы: XII–XIV вв. М.: РГГУ, 2016. 692 с.
35. *Столярова Е.К.* // Комплексные археологические исследования Переяславля Рязанского. Отв. ред. и сост. Завьялов В.И. (Материалы по археологии Переяславля Рязанского. Вып. 3). М.: Таус, 2019. С. 319.
36. *Егорьков А.Н.* // Тверской кремль. Комплексное археологическое источниковедение (по материалам раскопа Тверской кремль-11, 1993–1997 гг.). СПб.: Европейский Дом, 2001. С. 138.
37. *Nenna M.-D.* // Facta. 2007. V. 1. P. 125.
38. *Ignatiadou D., Dotsika E., Kouras A. et al.* // Annales du 16e Congrès de AIHV. Nottingham: AIHV, 2005. P. 64.
39. *Phelps M., Freestone I.C., Gorin-Rosen Y. et al.* // J. Archaeological Science. 2016. V. 75. P. 57.

CHEMICAL COMPOSITION OF POLYCHROME ENAMELS OF THREE ANCIENT RUSSIAN BRONZE ITEMS FROM VLADIMIR-SUZDAL RUS'

E. K. Stolyarova^{a,*}, T. F. Mukhina^b, A. M. Ismagulov^c, P. A. Volkov^c,
A. G. Kulikov^c, E. Yu. Tereschenko^c, E. B. Yatsishina^c

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^bIndependent researcher, Vladimir, Russia

^cNational Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*E-mail: kath.stoliarova@gmail.com

Abstract. The basic composition of polychrome enamels of three bronze items found on the territory of Vladimir and Suzdal Opolje dating from the 12th and 13th centuries (a temporal pendant, a pendant icon and a cross) was studied by atomic emission spectroscopy and energy dispersive X-ray microanalysis. The items have rich coloration, which allowed us to study the technological features of a wide range of colored enamels: white, black, gray, light gray, deep-blue, red-brown, brown, green, blue-green, turquoise, yellow. The obtained results suggested the Byzantine origin of the enamels and the local production of the items themselves. The work was carried out within the state assignment of the National Research Centre "Kurchatov Institute" using the equipment of the Shared Research Center "Structure diagnostics of materials" in the part of XRF studies.