

СТЕКЛО

НА ПУТЯХ ЕВРАЗИИ

В ДРЕВНОСТИ

И СРЕДНЕВЕКОВЬЕ



МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

ИНСТИТУТ АРХЕОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

INSTITUTE OF ARCHAEOLOGY
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

GLASS ALONG THE ROADS OF EURASIA IN ANCIENT TIMES AND MEDIEVAL PERIOD

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL ACADEMIC CONFERENCE

SEPTEMBER 29TH – OCTOBER 1ST 2020
MOSCOW



MOSCOW
2024

ИНСТИТУТ АРХЕОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СТЕКЛО НА ПУТЯХ ЕВРАЗИИ В ДРЕВНОСТИ И СРЕДНЕВЕКОВЬЕ

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

29 СЕНТЯБРЯ – 1 ОКТЯБРЯ, 2020 Г.
МОСКВА



МОСКВА
2024

УДК 902/904
ББК 63.4
С79

Издание подготовлено в рамках планового задания ИА РАН,
№ НИОКТР 122011200267-0

Утверждено к печати Ученым советом
Института археологии Российской академии наук

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР:
кандидат исторических наук О. С. Румянцева

РЕЦЕНЗЕНТЫ:
доктор исторических наук А. В. Мастыкова
кандидат исторических наук Д. В. Журавлев

Перевод резюме статей:
К. Ю. Борисова, авторы

Стекло на путях Евразии в древности и Средневековье: Материалы международной научной конференции (29 сентября – 1 октября 2020 г., Москва) / Отв. ред. О. С. Румянцева. М.: ИА РАН, 2024. 228 с.: ил.

Издание представляет собой сборник материалов Международной научной конференции «Стекло на путях Евразии в древности и Средневековье», организованной в 2020 г. в Москве Институтом археологии РАН, Государственным историческим музеем и Московским государственным университетом им. М. В. Ломоносова. Представленные в нем статьи посвящены различным аспектам истории, технологии производства, хронологии, происхождению и распространению стеклянных изделий на территории Евразии от эпохи эллинизма до развитого Средневековья.

Сборник предназначен для археологов, историков, сотрудников музеев, краеведов.

Glass along the Roads of Eurasia in Ancient Times and Medieval Period: Proceedings of the International Academic Conference (September 29th – October 1st 2020, Moscow) / Edited by O.S. Rumyantseva. Moscow: Institute of Archaeology Russian Academy of Sciences, 2024. 228 p.

The volume presents the proceedings of the International Conference “Glass along the Roads of Eurasia in Ancient Times and Medieval Period” organized in 2020 in Moscow by the Institute of Archaeology Russian Academy of Sciences, the State Historical Museum and Lomonosov Moscow State University. The book covers issues connected with the history and technology of glass, the chronology, origins and distribution of glassware in Eurasia from the Hellenistic period to the High Middle Ages.

It is addressed to the archaeologists, historians, museum curators and local history experts.

ISBN 978-5-94375-436-4
DOI: 10.25681/IARAS.2024.978-5-94375-436-4

© Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт археологии РАН, 2024
© Авторы статей, 2024

АНТИЧНЫЕ СТЕКЛА С ЭФФЕКТОМ ДИХРОИЗМА

А. А. Дроздов, М. Н. Андреев

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Авторы изучили природу дихроизма, обнаруженного у группы позднеантичных стекол IV в., важнейшим представителем которой является кубок Ликурга, хранящийся в Британском музее. Представлен краткий обзор сохранившихся фрагментов античного дихроичного стекла, кратко описаны изделия, хранящиеся в музейных и частных собраниях, приведены сведения о технологии их изготовления. Согласно имеющимся в литературе данным о составах, все стекла данной группы представляют натрий-кальциевые стекла, приготовленные на троне. В то же время для них характерно повышенное содержание железа; все они также содержат микроколичества золота и серебра. Для изучения природы дихроизма разработан подход, основанный на лабораторной варке стекол, близких по составу античным стеклам данной группы. Получены образцы стекол состава, близкого стеклу кубка Ликурга, которые при вторичной термообработке также проявляют дихроизм. Винно-красная окраска в проходящем свете обусловлена наличием в стекле наночастиц Au и Ag, форма которых может отличаться от сферической, что обусловлено соотношением этих двух химических элементов. Желто-зеленая окраска стекол в отраженном свете обусловлена рассеянием света на каплях второй стеклофазы размером 100–200 мкм, которые образуются в процессе вторичной термообработки изделий уже после его выработки. В каплях наблюдается повышенное содержание кремния и пониженное содержание натрия, что свидетельствует об обогащении их SiO_2 . Желто-зеленый цвет стекла в отраженном свете объясняется как релеевским рассеянием на поверхности капель, так и поглощением света ионами Fe (+2) и (+3), находящимися в стеклофазе. Дано объяснение того, что фазовое разделение в стеклах этой группы происходит при одновременном присутствии нескольких микрокомпонентов, в роли которых выступают оксиды железа и фосфора, а также Ag и Au. Высказано предположения о технологии производства стекол данной группы.

Ключевые слова: римское стекло, дихроизм, золото, серебро, диатрета, кубок Ликурга, технология производства стекол.

DOI: <https://doi.org/10.25681/IARAS.2024.978-5-94375-436-4.108-121>

Стекло – уникальный материал, которому можно придать практически любую окраску. Уже в античности мастера-стеклоделы владели рецептами получения стекол, окрашенных в самые разнообразные цвета. Но самыми необычными оптическими свойствами обладают стекла, имеющие различную окраску в проходящем и в отраженном свете, то есть меняющие ее в зависимости от угла падения света на предмет. Такое явление называют дихроизмом.

Античные дихроичные сосуды

Выдающимся памятником античного стеклоделия, обладающим этим оптическим свойством, является хранящийся в Британском музее кубок Ликурга (Harden, 1963). Он представляет собой редкий тип позднеантичной диатреты с изображением фигур.

В научной литературе диатретами называют сосуды, выполненные из сетчатого стекла, состоящего из двух слоев – внешнего и внутреннего, соединенных тонкими перегородками, выступающими как ребра жесткости. Внешний слой часто имеет вид ажурной геометрической сетки (так называемые сетчатые диатреты) или, что встречается гораздо реже, состоит из фигур людей или животных (фигуративные диатреты) (Harden, 1987. Р. 245–249). Большинство диатрет имеет колоколообразную форму, хотя известны ситутлы и сосуды в форме широких чаш с отогнутым краем, использовавшиеся как светильники. На некоторых диатретах есть надписи, которые, вероятно, указывают на их использование в качестве ритуальных сосудов (Carnevale, 2015).

Кубок Ликурга представляет собой церемониальный сосуд с в виде чаши на ножке, от которой сохранился лишь небольшой фрагмент.

Чаша кубка имеет высоту 65 мм и диаметр 132 мм. Она состоит из внутреннего сплошного слоя и соединенных с ним перемычками фигур, выступающих над фоном. Они образуют фриз, иллюстрирующий сцену гибели Ликурга – мифического царя фракийского племени эдонов. Ликург воспрепятствовал поклонению Дионису, за что был жестоко наказан безумием и смертью, раздавленный извившейся вокруг него виноградной лозой. На чаше кубка представлены пять фигур (царь Ликург, нимфа Амбросия, сатир, Дионис, Пан) и пантера – спутница Диониса. Фигурный фриз отделен от нижней части тулова тонким рельефным пояском с треугольными насечками. Снизу к чаше примыкает круглая в сечении ножка, сохранившаяся фрагментарно. Нижняя часть чаши утратила рельеф верхнего слоя, от которого вблизи места крепления ножки остались фрагменты резных листьев (Harden, 1963).

Кубок экспонируется в Британском музее в Лондоне. Происхождение и ранняя история его бытования неизвестны. Хорошая сохранность поверхности исключает его пребывание в почве. Он мог находиться в какой-то древнеримской гробнице или храниться в ризнице одного из европейских соборов, многие из которых лишились реликвий в эпоху Французской революции. В 1845 г. кубок попал в коллекцию Ротшильда, впервые был публично показан на выставке в музее Виктории и Альберта в 1845 г. В это время нижняя часть кубка уже была закрыта серебряной монтировкой эпохи классицизма (ок. 1800 г.); ее удалось временно демонтировать лишь после 1958 г., когда предмет поступил в Британский музей (Harden, 1963).

Традиционно считается, что диатреты изготавливали из толстостенной стеклянной заготовки, используя тот инструмент, который применяли для резьбы по камню. Излишек стекла сошлифовывали на ручных станках, а затем изделие подвергали полировке (Freestone et al., 2007). Однако изучение фрагментов внешнего, декоративного слоя стекла некоторых из этих сосудов показало, что на них отсутствуют следы шлифовки, которые должны фиксироваться при использовании данной техники. Это позволило Р. Лирке предположить, что диатреты изготавливали методом прессования в форму (Lierke, 2013). Согласно ее реконструкции, для производства диатрет в форму с чашевидным углублением прессовали горячую заготовку, внутрь ко-

торой вставляли вторую форму, с отверстиями в стенках; впоследствии ее разламывали и удаляли. В эту форму прессовали вторую порцию горячего стекла; под давлением часть его заполняла отверстия во внутренней форме, смыкаясь с первым слоем стекла. Так образовывались перемычки между основной сосуда и внешним его слоем со шлифованным декором. Фигурные диатреты производили путем прессования в форму с контррельефным изображением, полученным, например, методом утраченной восковой модели. Высказано предположение, что внешнюю прорезную поверхность диатрет изготавливали отдельно в особой форме из гипсо-асбестовой смеси, а уже затем формировали внутренний корпус изделия, используя другую форму, в стенки которой вкладывали изготовленные ранее стеклянные перемычки и ажурную сетку (Козицын, 2017). Затем заготовку очищали от остатков формы, вновь разогревали в печи, чтобы прикрепить ножку и основание, и подвергали повторному разогреву для наведения (изменения) окраски. Лишь после этого изделие дорабатывали вручную шлифовкой при помощи колеса диаметром от 6 до 12 мм, следы которого сохранялись на поверхности предмета, и полировкой (Scott, 1995). Все эти операции, скорее всего, производились в одной и той же мастерской.

Стекло кубка Ликурга известно своими необычными оптическими свойствами. Оно полупрозрачное, имеет зеленый цвет в отраженном свете (когда освещается снаружи) и красный в проходящем (когда освещается внутри). Можно предположить, что при создании кубка сакральное значение имел не только рельефный фриз, повествующий о гибели царя, не подчинившегося воле божества, от виноградной лозы, но и изменчивый цвет стекла, олицетворяющий процесс созревания ягод винограда и превращения их в вино. Кубок Ликурга – уникальный памятник античного стеклоделия.

Помимо него известно около десяти других фрагментов дихроичных диатрет (Toynbee, 1959), хранящихся в Метрополитен-музее, Британском музее, Музее стекла в Корнинге, Национальном Археологическом музее в Мадриде, в Антиквариуме на Римском форуме. Стоит упомянуть фрагменты из Сард (Von Saldern, 1980) и из Дюлюк Баба Тепеси (Dülük Baba Tepesi) в Турции (Hörken, 2008), а также часть диатреты из музея в Ираке, утраченную во время Иракской войны 2003–2011 гг. Осколок дихро-

Таблица 1. Химический состав исторических дихроичных стекол и синтезированного стекла
Table 1. Chemical composition of historical dichroic glass and the replica sample

Название предмета, ссылка	Кубок Ликурга (Barber, Freestone, 1990)	Фрагмент диатреты (Hörken, 2008)	Фрагменты венецианского халцедонового стекла (McCray, 1996)						Реплика кубка Ликурга (Андреев, 2019)	
									Полный состав	Упрощённый состав
Массовые доли, %	SiO ₂	73.5	65.3	70.3	82.7	68.5	67.0	69.7	73.5	75.5
	Na ₂ O	13–15	14.9	16.4	3.1	16.3	14	17.9	13.1	14.0
	CaO	6.5	5.1	4.7	2.6	4.8	6.2	3.2	6.5	7.6
	K ₂ O	0.9	1.5	3.6	2.3	4.1	4.8	3.3	0.9	–
	MgO	0.5–0.6	–	1.6	1.2	1.5	2	1	0.6	–
	Al ₂ O ₃	2.5	3.6	1.5	5.6	1.5	1	1.2	2.5	–
	Fe ₂ O ₃	1.5	2.7	0.5	0.5	0.7	0.6	0.5	1.5	1.63
	MnO ₂	0.45	1.6	0.3	–	0.7	0.2	1.46	0.45	–
	SO ₃	–	–	0.5	0.6	0.5	0.2	0.7	–	–
	P ₂ O ₅	0.2	–	не опр	–	0.2	0.2	0.2	0.2	0.18
	SnO ₂	0.3	–	не опр	не опр	не опр	0.5	не опр	0.01	–
	Sb ₂ O ₃	0.04	–	–	–	–	–	–	0.3	–
	CuO	0.2	0.00625	0.5	0.2	0.5	0.4	0.2	0.04	–
	B ₂ O ₃	0.1	0.04	–	–	–	–	–	0.1	–
	TiO ₂	0.07	–	–	–	–	–	–	0.064	–
ppm	Cl	не опр	–	0.5	0.9	0.5	0.6	0.5	–	–
	PbO	<100	100	не опр	не опр	не опр	25000	не опр	200	–
	BaO	не опр	310.8	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	–	–
	SrO	не опр	741.9	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	–	–
	CoO	не опр	12.2	не опр	следы	следы	не опр	следы	–	–
	ThO ₂	не опр	15.4	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	–	–
	Ag	300	1700	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	237	226
	Au	40	53.56	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр	40	32

ичного блюда был найден также в 2009 г. при раскопках в Александрии (Kucharczyk, 2014). Известно блюдо из Аксума (Эфиопия), имеющее ярко-розовую окраску в проходящем свете и бледно-зеленую – в отраженном (Brill, 1988).

Римские стекла с дихроизмом скупо упоминаются в античных источниках (Whitehouse, 1989). В «Жизнеописании Августов» (XXIX, VIII, 10) приводится письмо, якобы написанное императором Адрианом во время его путешествия по Египту, где он описывает подарок, посланный консулу Сервиану в Рим: «Я отправил Вам разноцветные чаши, которые меняют цвет (лат. calices allassontes versicolores transmisi), подаренные мне священником храма. Они специально посвящены Вам и моей сестре. Я хочу, чтобы Вы пили из них на пирах в дни праздников». Нам неизвестны примеры дихроичных стекол II в., но возможно предположить, что биограф, знавший дихроичное стекло, относил его к более раннему времени. В романе греческого писателя II в. Ахилла Такия «Левкиппа и Клитопонт» описан необычный сосуд, меняющий цвет при наливании в него вина.

Единственным известным автору примером античного стекла с дихроизмом, датируемым II в., является инталия овальной формы (сохранилась часть медальона размером 13×10 мм) с изображением женской фигуры в хитоне, стоящей у пальмы (собрание Х. Броша). Выполненная из полупрозрачного стекла, она кажется синей в отраженном свете и фиолетовой – в проходящем (Antike Gemmen, 1970. Taf. 161, 1751–1753).

Состав античного дихроичного стекла и причины окраски (по литературным данным)

Обратимся к обсуждению состава стекла кубка Ликурга. В 1965 году был проведен спектральный анализ незначительного фрагмента ножки кубка, сохранившегося под серебряной монтировкой эпохи классицизма, и определен его химический состав (Chirnside, 1965; Chirnside, Proffitt, 1963; 1965; Brill, 1965) (табл. 1), который приведен и в работе Д. Барбера и Я. Фристоуна (Barber, Freestone, 1990).

Стекло, из которого сделан кубок, представляет собой типичное для античности натрий-кальциевое стекло с низким содержанием оксида магния, сваренное на троне. Так, например, античные стекла, найденные в Аосте (римская Augusta Praetoria), содержат 66–75% SiO_2 , 14–20% Na_2O , 4.5–8.5% CaO , 1.5–3.3% Al_2O_3 , 0.35–1.35% MgO и 0.22–2.3% Fe_2O_3 (Mirti et al., 1993), содержание K_2O <1.3%. В этот диапазон попадает и состав современного тарного и оконного стекла. Так, согласно ГОСТ 34382–2017, бесцветное стекло марки БТ-1 содержит 72.0% SiO_2 , 14.0% Na_2O , 11.0% CaO (+ MgO), 2.5% Al_2O_3 , <0.1% Fe_2O_3 .

На фазовой диаграмме тройной NCS-системы составу стекла кубка Ликурга соответствует точка, лежащая в поле кристаллизации тридимита, вблизи четверной эвтектики тридимит $\rightleftharpoons$ девитрит $\rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{L}$ (870°C). Его состав соответствует составам натриевых римских стекол с низким содержанием калия (<1,5% K_2O) и магния (<1,5% MgO), которые получали на основе троны (Sayre, Smith, 1961; Brill, 1970; Галибин, 2001) (рис. 1). Область точек, соответствующая данной серии стекол на треугольнике составов, расположена вблизи этой точки на линии двойной эвтектики SiO_2 – девитрит, что отвечает условиям варки в условиях температурного контроля (Rehren, 2000) при отсутствии строгого контроля состава. По этой же причине все римские стекла попадают на линии эвтектик в диаграмме тройной системы NCS, отклонения возможны при значительном усложнении состава за счет введения других компонентов (увеличение содержания K_2O и т.д.).

В области составов, богатых кремнеземом, в тройной системе NCS возможно фазовое разделение (Burnett, Douglas, 1970). Составы, находящиеся в поле первичной кристаллизации кварца или его полиморфных модификаций (это зависит не только от состава, но и от температуры) вблизи линии эвтектики, способны расстекловываться не по механизму спинодального распада, а через образование зародышей новой фазы. Это приводит к тому, что стеклофаза теряет однородность, внутри нее образуются микрогетерогенные области, обогащенные кварцем и обедненные катионами металлов. Эти области, расширяясь, приобретают вид капель, в которых со временем происходит кристаллизация кварца или кристобалита (Bogaerts,

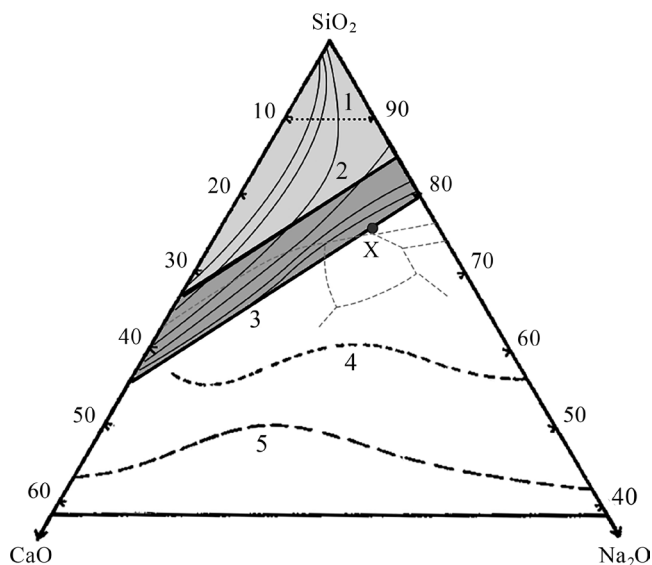


Рис. 1. Области устойчивости однофазных и двухфазных стекол в NCS-системе: 1 – критическая температура расщепления, 2 – предел спинодального распада, 3 – предел несмешиваемости, 4 – граница образования стекол при закалке, 5 – граница образования стекол при медленном охлаждении

Fig. 1. Regions of stability of single-phase and two-phase glasses in the NCS system: 1 – the critical delamination temperature, 2 – the limit of spinodal decomposition, 3 – the limit of immiscibility, 4 – the border of glass formation during tempering, 5 – the border of glass formation during slow cooling

Godet, 2014). В римских стеклах, не обладающих дихроизмом, так же как и в современном оконном и бутылочном стекле, расстекловывание не происходит в силу того, что они содержат оксид алюминия, выступающий стабилизатором. Как хорошо известно, разделение жидкой фазы в силикатных системах подавляется присутствием Al_2O_3 , поскольку он позволяет разместить ионы натрия и кальция в позициях с компенсацией заряда в силикатной сетке.

Таким образом, уникальные оптические свойства стекла кубка Ликурга связаны не с каким-то особым содержанием в нем основных компонентов, а с микродобавками, отсутствующими в большинстве античных стекол, и по-видимому, введенных в него намеренно с целью достижения художественного эффекта.

В 1982 г. было экспериментально подтверждено, что красная окраска кубка обусловлена поглощением света длиной волны 515 нм. Более подробное исследование было проведено в 1990 г. Д. Барбером и Я. Фристоуном (Barber, Freestone, 1990). Использование просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить в стекле кубка наночастицы диаме-

тром 50–100 нм, состоящие из серебра и золота в соотношении 70: 30. Содержание золота и серебра в стекле кубка Ликурга составляет 40 ppm Au и 300 ppm Ag, а во фрагменте диатреты из Британского музея – 13 ppm Au и 2270 ppm Ag. В блюде из Аксума содержится 10 ppm Au и 8 ppm Ag (Brill, 1988). Помимо этого, в стекле кубка найдены аморфные каплевидные включения, которые были приписаны второй фосфатной фазе, а также кристаллы хлорида натрия. Дихроизм кубка традиционно объясняют наличием в его составе наночастиц, состоящих из золота и серебра. Действительно, все исследованные в настоящее время фрагменты римских стекол с дихроизмом содержат оба эти металла, хотя и в разном соотношении (Freestone et al., 2007). По распространенному мнению, наночастицы отражают зеленый свет, а поглощают красный. Однако ни «золотой рубин», ни известные нам стекла, содержащие Ag–Au наночастицы, построенные по типу ядро-оболочка, не проявляют дихроизма. Причина необычных оптических свойств античных дихроичных стекол требует дополнительного изучения.

Воспроизведение стекла кубка Ликурга, изучение его микроструктуры и оптических свойств

Исследование объектов исторического наследия сильно ограничено жесткими требованиями, предъявляемыми к их хранению и экспонированию. Ввиду недоступности для исследования фрагмента античного кубка Ликурга нами была выбрана стратегия, основанная на получении аналогичного по составу стекла в лабораторных условиях. Для этого за основу нами был взят описанный в литературе состав стекла кубка Ликурга. Воспроизведение состава, опубликованного Д. Барбером и Я. Фристоуном, привело к получению прозрачного стекла, окрашенного в зеленый цвет без признаков дихроизма. При вторичной термообработке при температурах ниже температуры размягчения образец потерял прозрачность и стал дихроичным, то есть приобрел различную окраску в проходящем (зеленая) и отраженном (красная) свете, как кубок Ликурга. Изучение состава этого образца методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) показало, что его состав несколько отличается

от исторического стекла, взятого за основу. Это связано с улетучиванием некоторых компонентов во время варки. Так, в процессе варки за счет улетучивания оксида натрия увеличилось содержание оксида кальция и кремнезема. Значительно изменилось и соотношение Ag/Au, что связано со значительной (до 40%) потерей золота. Тем не менее, полученное стекло полностью воспроизводит оптические свойства исторического образца. Это говорит о том, что данные функциональные свойства достижимы для стекол, лежащих в определенной области составов.

Состав исследуемого стекла находится на границе фазового разделения в NCS-системе или даже вблизи ее.

Стекло кубка Ликурга представляет собой сложную многокомпонентную систему, образовавшуюся как в результате направленного ввода отдельных компонентов, так и случайного попадания примесей. Основу стекла составляет NCS-система, содержащая несколько микрокомпонентов (PbO , B_2O_3 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_5 , MnO_2 , TiO_2 , Ag, Au, NaCl), попадающих в шихту вместе с сырьем или вводимых намеренно. Полученное нами стекло состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.54\text{CaO} \cdot 5.22\text{SiO}_2$, содержащее только золото и серебро, даже при длительном выдерживании при температурах 500–700°C не мутнеет и не приобретает дихроизма. Это доказывает важнейшую роль других микрокомпонентов в фазовом разделении. Нами была сформулирована гипотеза, согласно которой за возникновение дихроизма ответственна лишь их часть, а именно, золото, серебро, оксид железа и оксид фосфора, вводимый в стекло в виде фосфата кальция. Стекло состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.54\text{CaO} \cdot 5.22\text{SiO}_2$, содержащее в качестве добавок одновременно Ag, Au, Fe_2O_3 , P_2O_5 , при вторичной термообработке в течение нескольких часов при 560–600°C становилось полупрозрачным из-за фазового разделения и приобретало дихроизм, как и кубок Ликурга.

Зеленая окраска стекла до термообработки (рис. 2) обусловлена поглощением ионов железа(+2) и железа(+3). Ион Fe^{+2} , находящийся в силикатной матрице, дает широкий пик с пологим максимумом при 1100 нм (он соответствует переходу $^5\text{T}_2(\text{D}) - ^5\text{E}(\text{D})$ в октаэдрах $[\text{FeO}_6]$), который захватывает видимую часть спектра. В отсутствие железа(+3) это привело бы к голубовато-зеленоватой окраске стекла.

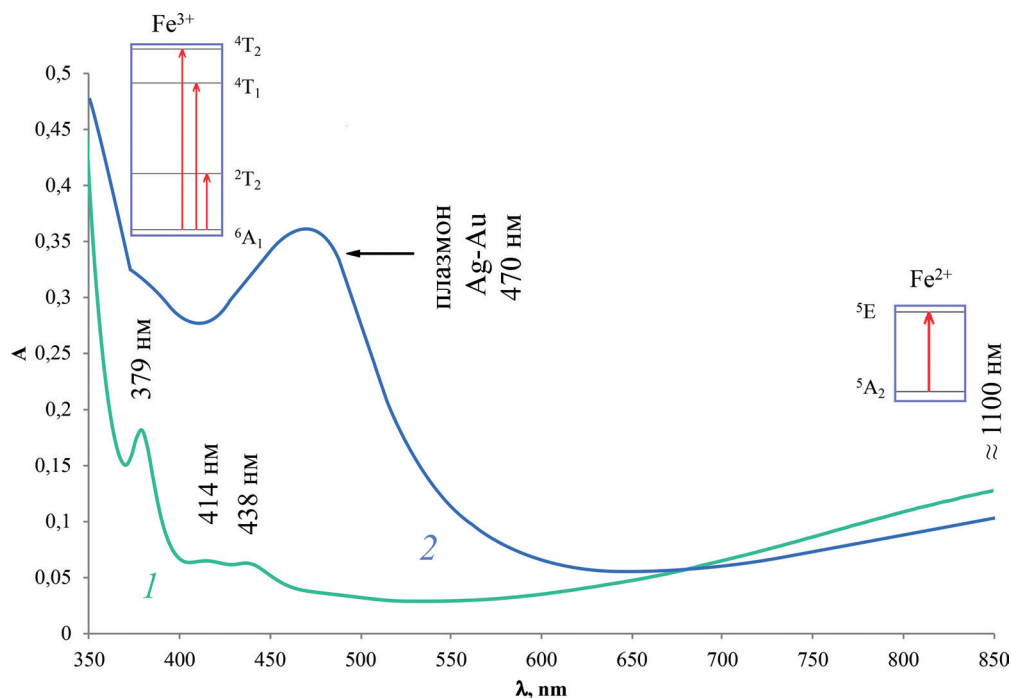


Рис. 2. Спектр поглощения синтезированного стекла до (1) и после (2) вторичной термообработки
 Fig. 2. The absorption spectrum of replica glass before (1) and after (2) secondary heat treatment

Полосы поглощения иона Fe^{3+} представлены в ближней ультрафиолетовой и фиолетовой области видимого спектра с максимумами при 380, 414 и 438 нм, соответствующим ${}^6\text{A}_1 - {}^4\text{T}_2$, ${}^6\text{A}_1 - {}^4\text{T}_1$ и ${}^6\text{A}_1 - {}^2\text{T}_2$ переходам соответственно. Самый интенсивный пик находится при 380 нм. О соотношении железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ можно судить по относительной интенсивности полос поглощения при 1050 и 380 нм по формуле

$$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{0,133 \cdot (E_{1050} - 0,036)}{E_{380} - 0,036},$$

где E – экстинкция (Бах и др., 1986. С. 402–406). Величина E зависит от толщины и требует пересчета на равную толщину (1 см) с поправками на отражение, полностью влияние отражения можно исключить, регистрируя пропускание при двух толщинах стекла. В различных образцах это отношение составляет 0.14–0.15. Таким образом, большая часть железа находится в степени окисления +3. В процессе вторичной термообработки соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ линейно уменьшается со временем до 0.02, что вызвано постепенным окислением железа (Андреев, 2019).

В результате вторичной термообработки при 500–650°C стекло сначала становится желтовато-коричневым, а затем мутне-

ет и приобретает дихроизм (рис. 3). Происходящие при этом процессы можно разделить на несколько последовательных стадий:

- 1) образование наночастиц,
- 2) фазовое разделение (образование капель),
- 3) кристаллизация одной из фаз (внутри капель).

Образование наночастиц происходит постепенно. Едва заметное глазом изменение окраски стекла (его пожелтение) появляется уже после пятнадцатиминутной выдержки при температуре 600°C. Содержащиеся в стекле добавки, прежде всего – оксид железа, ускоряют этот процесс, изученный на стекле золотого рубина Кункеля (Fredrickx et al., 2002). В античных стеклах, обычно содержащих около 1% Cl, образование наночастиц могло происходить быстрее, так как хлорид-ионы понижают вязкость расплава, тем самым способствуя диффузии (Каминская, 1980). Проведенные нами расчеты показали, что образующиеся наночастицы состоят из ядра, сформированного атомами золота, и оболочки из атомов серебра (Андреев, 2019). Скорость роста наночастиц условно может быть описана как процесс псевдопервого порядка: $m = kt$, где m – это масса образующейся новой фазы, а k – константа скорости. Серебро медленнее выделя-

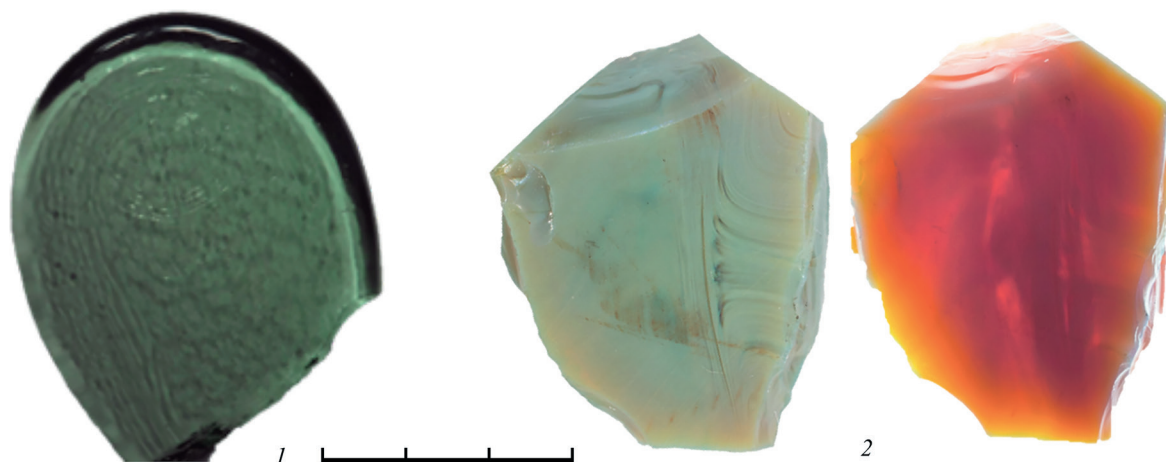


Рис. 3. Синтезированное стекло до (1) и после (2) вторичной термообработки
Fig. 3. The replica glass before (1) and after (2) secondary heat treatment

ется из стеклофазы, чем золото, поэтому ядро наночастицы растет быстрее, чем ее оболочка. Поэтому сначала образуются наночастицы, обогащенные серебром, а с течением времени соотношение Ag: Au стремится к предельному значению, определяемому скоростями осаждения золота и серебра на поверхности наночастицы.

Наночастицы золота–серебра формируют отдельную подсистему внутри стеклофазы. Скорость ее образования определяется вязкостью стекла, которая понижается в присутствии ионов железа(+3). С другой стороны, железо, присутствующее в стекле одновременно в двух степенях окисления, выступает в роли восстановителя, что ускоряет процесс образования отдельных атомов и кластеров золота, выступающих зародышами наночастиц. В историческом стекле кубка Ликурга быстрому образованию наночастиц способствовал и содержащийся в нем хлорид натрия (Каминская, 1980). Нами показано, что около 40% серебра в дихроичном стекле все ещё находится в виде ионов Ag^+ в силикатной матрице.

Экспериментальное наблюдение наночастиц в полученных образцах крайне затруднительно ввиду их низкой концентрации в стекле. Так, расчет показывает, что в слое толщиной 5 нм одна наночастица приходится на 25 $\mu\text{м}^2$.

Форма наночастиц зависит от условий термической обработки. Они получают сферическими при низких (менее 590°C) и высоких (700°C и выше) температурах. В интервале 590–690°C форма частиц искажается в сторону эллипсовидной в результате неравномерного

осаждения на них серебра. При сильном нагревании в условиях низкой вязкости частицы вновь стремятся к сферической форме, при которой поверхностная энергия минимальна.

В стекле кубка Ликурга атомное отношение Ag: Au составляет 13.65, а их размер составляет примерно 50 нм. Они имеют полиэдрическую форму, которую условно можно описать как слегка сплюснутый эллипс (Андреев, 2019).

Рассчитанные нами по теории Ми спектры поглощения и отражения стекла кубка Ликурга (рис. 4), исходя из известного его состава и размеров наночастиц, привело к следующим выводам. Рассчитанный спектр объясняет красную окраску стекла в проходящем свете, но не может объяснить зеленую окраску в отраженном свете. Рассеяние света на наночастицах размером 50 нм при их низкой концентрации в стекле не вносит существенный вклад в рассеяние. Причина окраски стекла в отраженном свете иная.

Наночастицы, возникающие в результате термообработки, служат центрами образования новой фазы, имеющей вид каплевидных включений различной формы. Процесс фазового разделения сопровождается потерей стеклом прозрачности за счет диффузного отражения на границе раздела фаз, имеющих различную диэлектрическую проницаемость. Именно стекла, содержащие несферические наночастицы Ag–Au и одновременно являющиеся двухфазными, имеют различную окраску в проходящем и отраженном свете, то есть обладают дихроизмом (рис. 3). Данный вид дихроизма обусловлен избирательным

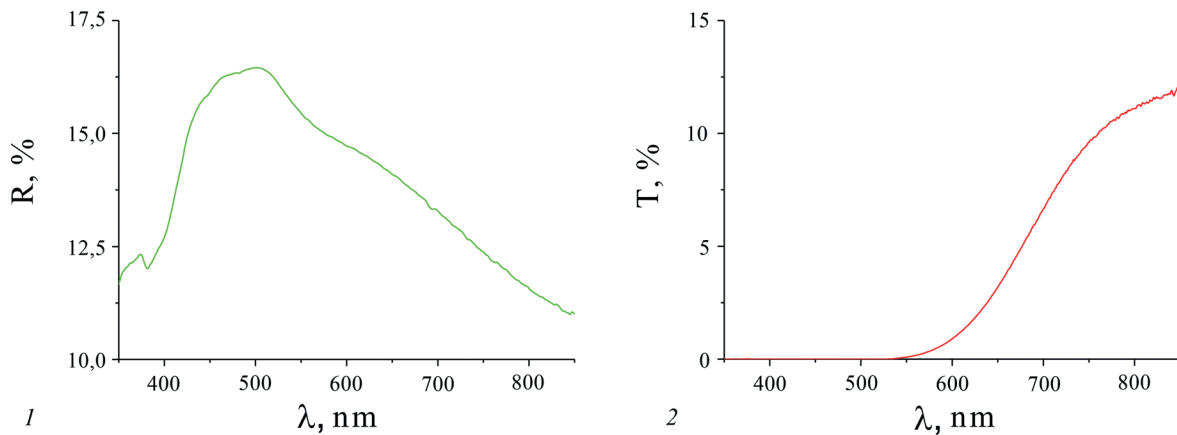


Рис. 4. Спектры отражения (1) и пропускания (2) синтезированного дихроичного стекла
 Fig. 4. The reflection (1) and transmission (2) spectra of replica dichroic glass

поглощением и рассеянием. Он отличается от поляризационного дихроизма, создаваемого вытянутыми наночастицами, расположенными коаксиально друг относительно друга (Molina et al., 2013). Для доказательства этого были сняты спектры пропускания в поляризованном свете. Они практически совпадают, различаясь только на уровне шума (Андреев, 2019). Отсутствие поляризационного дихроизма при наличии в стеклах наночастиц несферической формы объясняется их различной, статистической ориентацией в пространстве.

Красная или красно-коричневая окраска в проходящем свете вызвана поглощением энергии наночастицами, а зеленая окраска в отраженном свете – рассеянием на границе раздела фаз. Само по себе диффузное отражение окраски не создает, она возникает в результате взаимодействия отраженного света с ионами железа, находящимися в стеклофазе. Так как основная часть светового потока рассеивается из поверхностного слоя небольшой толщины порядка свободного пробега фотонов, то окраска рассеянного света вызвана именно ионами железа, а не наночастицами, концентрация которых в поверхностном слое стекла недостаточна для окрашивания рассеянного света.

Д. Барбер и Я. Фристоун, изучившие фрагмент кубка Ликурга методом просвечивающей электронной микроскопии (Barber, Freestone, 1990), не увидели фазового разделения, так как не проводили исследования в микронном диапазоне, а главной своей задачей видели изучение найденных ими наночастиц золота и серебра. Это не позволило им в полной мере объяснить природу дихроизма. Нами показано, что ключевую роль в оптических свойствах ди-

хроичных стекол играет фазовое разделение. В стекле кубка Ликурга оно возникает лишь при одновременном введении золота, серебра, оксида железа и оксида фосфора (Drozdov et al., 2021). В результате термообработки получается двухфазная система, состоящая из каплевидных включений выделившейся стеклофазы размером 0.5–2 мкм в силикатную матрицу (рис. 5). Капли оказываются более твердыми, чем основная стеклофаза. При пробоподготовке образца для микроскопии как методом шлифовки, так и травлением скола плавиковой кислотой они остаются на его поверхности, придавая ей характерный бугристый нанорельеф (рис. 6).

Методом локального рентгеновского энергодисперсионного анализа показано повышенное содержание оксида кремния в каплевидных включениях по сравнению с основной стеклофазой. Это согласуется с литературными данными (Bogaerts et al., 2014) о метастабильной ликвации, которая сопровождается выделением стекла, обогащенного кремнеземом.

Влияние ионов железа на фазовое разделение объясняется тем, что в структуре стекла образуются кластеры, обогащенные железом, и микронеоднородности, обогащенные кремнием, поверхностная энергия на границе этих областей уменьшается, что способствует образованию новой фазы. Роль оксида фосфора, вводимого в виде фосфата кальция, и ионов серебра также заключается в усилении микронеоднородности стеклофазы, в их сегрегативном действии на ликвацию и кристаллизацию.

В исследуемой нами системе фазовое разделение происходит только при одновременном присутствии в ней нескольких микрокомпонентов: золота, серебра, оксида железа

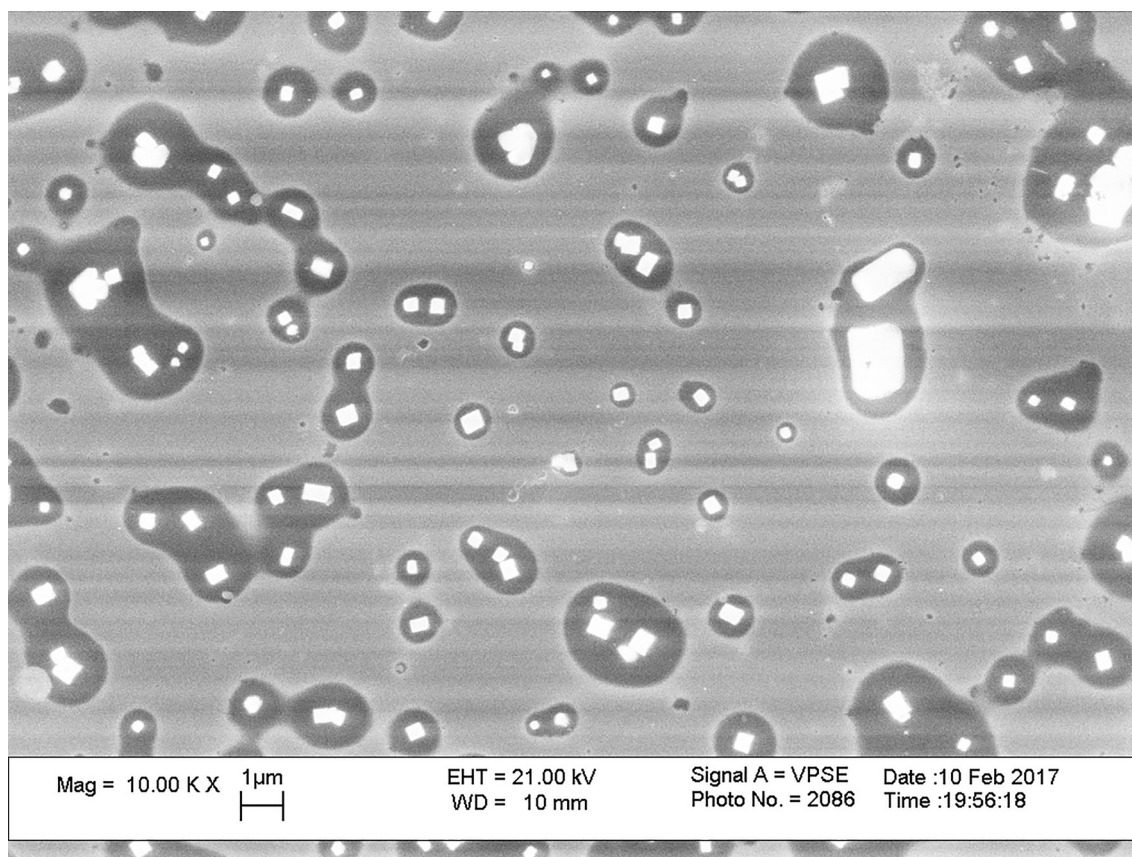


Рис. 5. Микрофотография синтезированного стекла после длительной вторичной термообработки (600°C, 6 ч)
Fig. 5. Microphotography of replica glass after a prolonged secondary heat treatment (600 °C, 6 h)

и фосфата. При увеличении времени вторичной термообработки в каплевидных включениях второй стеклофазы происходит кристаллизация альфа-кварца, хорошо заметная на микрофотографиях. Размер образующихся кристаллов составляет 0.5–5 мкм (рис. 5).

Длительное выдерживание синтезированных нами стекол при температуре выше 670°C приводит к исчезновению капель и дихроизма (рис. 7), но при этом происходит другой процесс – выделение агрегатов из наночастиц оксида железа Fe_2O_3 . Внешне стекла также мутнеют, но при этом в них возникает желтая окраска, связанная с рассеянием с максимум в области 580–620 нм. В историческом стекле кубка Ликурга этого не наблюдается.

Используемое сырье и технология производства

Для варки стекла на троне античные мастера использовали морской песок, в котором была примесь раковин моллюсков, служивших источниками кальция и магния (подробнее

см.: Glassmaking..., 2014, там же ссылки на литературу). Возможно, что раковины моллюсков послужили и источником фосфора, содержание которого в раковине может достигать 0,9 мг в одном грамме (Akintola, 2015). Античные стекла, окрашенные золотом и серебром, крайне редки. Помимо рассматриваемой группы дихроичных стекол золото и серебро входят в состав мозаичных смальт телесного цвета в декоративной настенной панели с греческой надписью “Thomas” и изображением головы в профиль, хранящейся в Музее стекла в Корнинге. Найденная в Фаюме (Египет), в здании, разрушенном землетрясением 375 г., она датирована по найденной рядом монете Валентиниана I (364–378) (Brill, 1988). В составе стекла содержится 30 ppm Au и 1500 ppm Ag. Сходный состав имеют и розово-красные смальты, найденные в местечке Кенхреи – древнем порту Коринфа (Ibrahim et al., 1976). В розовых смальтах раннехристианских базилик Рима Санта-Сабина (Santa Sabina) и Санта-Сесилия (Santa Cecilia) также содержится 10–33 ppm Au и 22–967 ppm Ag (Verità et al., 2010). Тот факт,

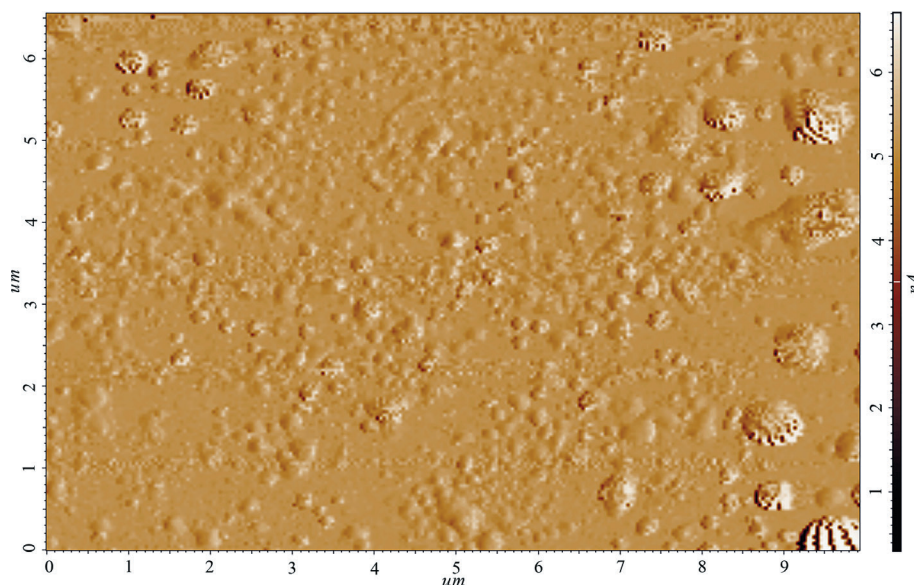


Рис. 6. Изображение поверхности синтезированного дихроичного стекла, выполненное на сканирующем зондовом микроскопе

Fig. 6. The image of the surface of replica dichroic glass, made on a scanning probe microscope

что золото во всех этих стеклах встречается вместе с серебром, причем серебро преобладает, исключает использование монетного металла.

Важной особенностью дихроичных стекол, окрашенных золотом, является содержание в них железа, причем в количествах, заметно больших, чем в бесцветном стекле. Сваренное в лаборатории стекло состава кубка Ликурга при выработке имело зеленый цвет, вызванный содержащимся в нем железом. Лишь в процессе вторичной термообработки его окраска стала красной в проходящем свете и зеленой в отраженном. В отсутствие железа, как было указано выше, дихроичное стекло не образуется.

Чтобы разнообразить окраску, возможно ввести более мощный краситель, на фоне которого окраска, вызванная железом, не будет заметна. Таким красителем является кобальт. Нами был получен такой образец, он синий в отраженном свете и фиолетовый в проходящем. По-видимому, как раз этим и обусловлена необычная окраска инталии из собрания Броша (Antike Gemmen, 1970).

Можно предположить, что золото, серебро и основная часть железа попали в стекло из одного источника. По нашей гипотезе, им мог быть ауриформный пирит, содержащий в своем составе небольшое количество золота и серебра. В этом случае, найденные в стекле кубка Ликурга марганец, медь, свинец и олово также

могли происходить из пирита, где они содержатся в виде примеси. Никаких сведений об использовании пирита в античном стеклоделии мы не имеем, но о пирите как источнике золота и серебра в античности написано у Дж. Хили (Healy, 1979). Простой расчет показывает, что, если две трети железа в стекле кубка Ликурга происходит из пирита, на производство 1 кг такого стекла требуется 24 г этого минерала, содержащего в себе 80 мг золота и 600 мг серебра.

Согласно современным представлениям, в римское время, вероятно, не было стеклоделательных мастерских полного цикла, а существовала специализация производства (ссылки на литературу см.: Glassmaking..., 2014). В одних мастерских из двухкомпонентной шихты (песок и трона) готовили стекло-сырец, которое поступало в те мастерские, где производили цветные стекла и вырабатывали изделия. Для получения дихроичного стекла в измельченное стекло-сырец могли добавлять порошок пирита и нагревать его до получения однородного расплава. Из него формовали заготовку корпуса будущего изделия (см. выше изготовление диатреты), которую затем дополнительно разогревали для прикрепления ножки. Только после этого все изделие на несколько часов подвергали длительному повторному разогреву, возможно, рядом с устьем печи. При длительном отжиге стекло постепенно теряло про-

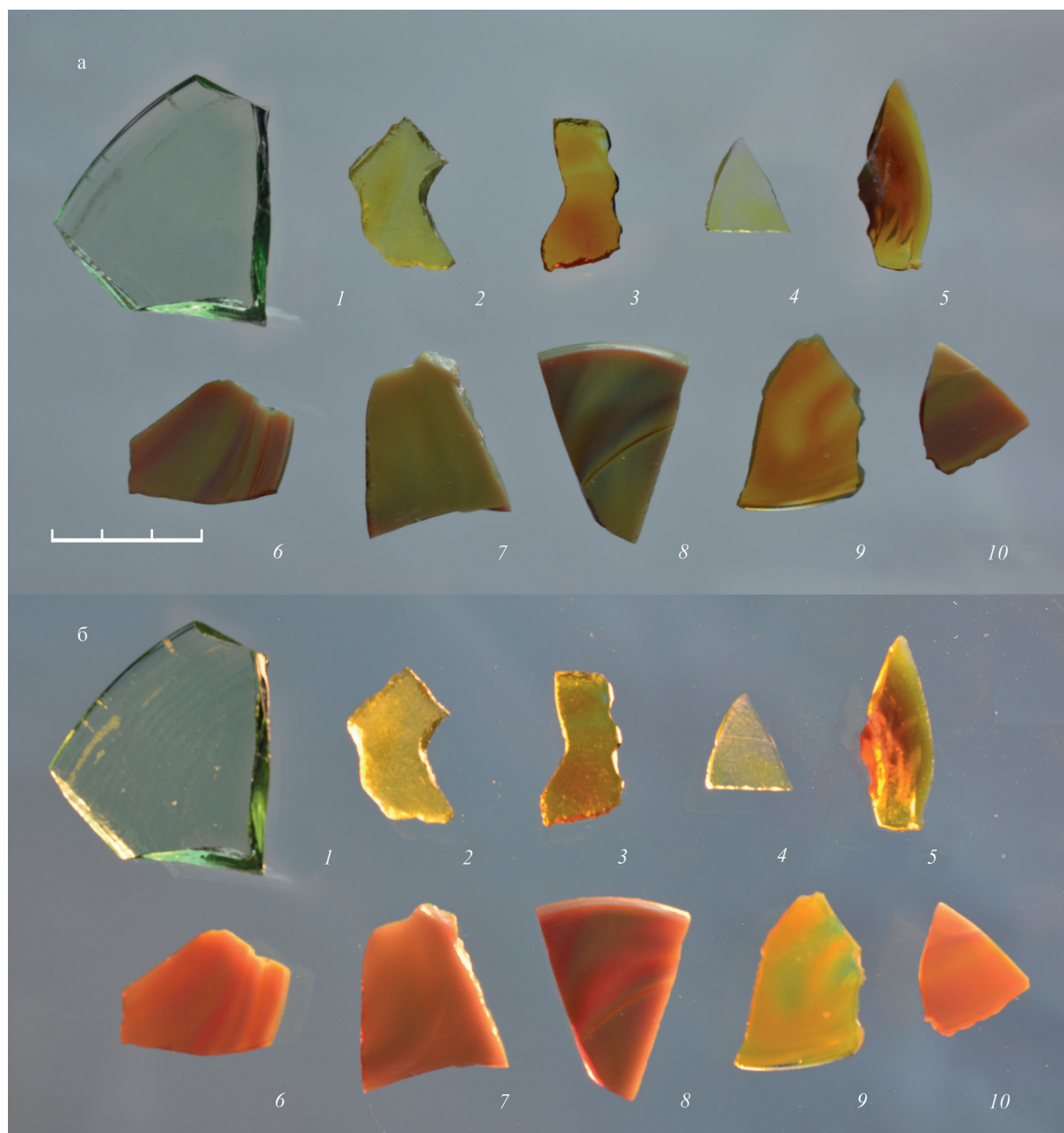


Рис. 7. Стекло состава кубка Ликурга на различных стадиях вторичной термообработки. а) в отраженном свете, б) в проходящем свете. 1 – исходный образец; 2 – через 15 мин; 3 – через 30 мин; 4 – через 1 час; 5 – через 2 часа; 6 – через 3 часа; 7 – через 4 часа; 8 – через 5 часов; 9 – через 20 часов при 600°C; 10 – через 1 час при 700°C

Fig. 7. Glass composition of the Lycurgus cup replica at various stages of secondary heat treatment. а) in reflected light, б) in transmitted light. 1 – the initial sample; 2 – after 15 minutes; 3 – after 30 minutes; 4 – after 1 hour; 5 – after 2 hours; 6 – after 3 hours; 7 – after 4 hours; 8 – after 5 hours; 9 – after 20 hours at 600°C; 10 – after 1 hour at 700°C

зрачность и становилось дихроичным. Судя по форме наночастиц, близкой к сферической, процесс проводили при температуре менее 590°C. Холодную обработку заготовки, скорее всего, осуществляли в этой же мастерской, так как для этого в качестве образца мастер должен был иметь еще одну модель, аналогичную утраченной, с которой была снята форма.

Широкая география находок, включающая и Римскую Африку, и Рим, и Восточное Средиземноморье не позволяет говорить об одном месте производства дихроичных стекол. Возможно, одна из мастерских, специализировавшаяся на выпуске смальт, находилась в Риме, однако никакими находками это не подтверждается.

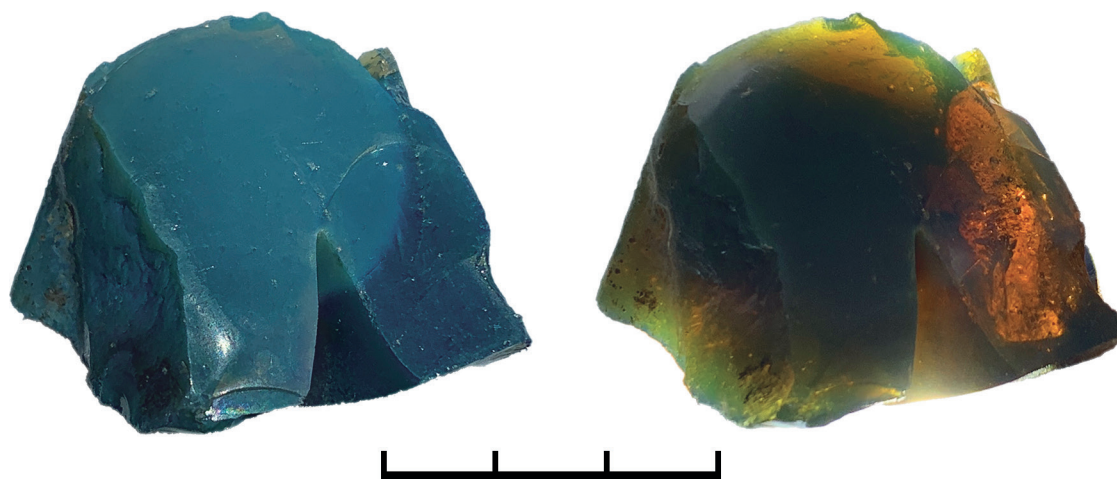


Рис. 8. Дихроичное стекло Потёмкинского завода в отраженном и проходящем свете. 1780-е гг. Частное собрание
Fig. 8. Dichroic glass of the Potemkin glass factory in reflected and transmitted light. The 1780s. Private collection

Дихроичные стекла могли появиться благодаря счастливой случайности, когда в качестве красителя использовали аурифорный пирит. Древнеримские ремесленники и не догадывались, что их изумительная окраска обусловлена наночастицами благородных металлов. Отличить аурифорный пирит от обычного ремесленники не могли, это служило препятствием массовому производству. Именно поэтому античные стекла с дихроизмом так и остались отдельным, хотя и необычайно ярким, эпизодом в истории стеклоделия.

Не только в античности (вместо заключения)

Более поздние примеры художественного стекла с дихроизмом очень редки. Фрагмент дихроичного стекла византийского времени найден в Анатолии (Lightfoot, 2003). В тонком слое дихроизм проявляют изделия из венецианского халцедонового стекла, первое упоминание о котором относится к 1460 г. Изучение фрагмента этого стекла методом электронной микроскопии показало наличие в нем фазового разделения в виде включения капель стекла второй фазы и сферических наночастиц Cu-Ag (McCray, 1996), которые, как и в синтезированном нами стекле, построены по типу «ядро-оболочка». Однако высокая степень заглушенности этих стекол не позволяет проявиться в них эффекту дихроизма в пол-

ной мере. Визуально более близок по оптическим свойствам кубку Ликурга сосуд в форме фляги пилигрима, приписываемый мастерской Бернара Перро в Орлеане (Музей Гетти, инв. 84.DK.519). Данные о его составе и микроструктуре отсутствуют. Известны несколько примеров ренессансных витражных стекол конца XV в., обладающих дихроизмом. Их связывают с именем фламандца Арнао Старшего, создававшего витражи для соборов в Авиле и Паленсии (Кастилия). Наночастицы серебра размером от нескольких до 100 нм диспергированы в тонком поверхностном слое бесцветного стекла толщиной 10–20 мкм. Авторы (Molina et al., 2013) связывают возникновение дихроизма с одновременным присутствием в слое наночастиц разных размеров, одни из которых преимущественно поглощают, а другие – рассеивают свет.

В опаловых стеклах XVII–XVIII вв., имеющих фосфатное глушение, присутствует фазовое разделение с выделением капель фосфатного стекла, на которых в случае, если размер их составляет сотни нанометров, происходит релеевское рассеяние. Именно этим объясняется кажущаяся дихроичной окраска некоторых образцов русского стекла 1750–1780-х гг., найденных на местах стеклянных фабрик и заводов в Усть-Рудице и в Назье (рис. 8), а также красноватый (на просвет) оттенок богемских молочных стекол второй половины XVIII в. (Дроздов, 2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев М. Н. Влияние микро- и макрокомпонентов на окраску силикатных стекол. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, 2019. 179 с.
- Андреев М. Н., Дроздов А. А., Козлов М. И., Зайцев В. Б., Климонский С. О. Изменение микроструктуры и оптических свойств допированного натрий-кальциевого силикатного стекла в процессе вторичной термообработки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 11. С. 19–25.
- Бах Х., Баукке Ф. Г. К., Брюкнер Р., Кайманн Ф., Дерр Ф. И. Виды брака в производстве стекла / Ред. Г. Иебсен-Марведель, Р. Брюкнер. М.: Стройиздат, 1986. 648 с.
- Галибин В. А. Состав стекла как археологический источник. СПб.: Петербургское востоковедение, 2001. 214 с.
- Дроздов А. А. История опаловых и молочных стекол с древнейших времен до промышленной революции // Декоративное искусство и предметно-пространственная среда. Вестник Московской государственной художественно-промышленной академии им. С. Г. Строганова. 2019. Т. 1. № 1. С. 212–227.
- Жизнеописания Августов: Властелины Рима: Биографии римских императоров от Адриана до Диоклетиана / Пер. с лат. С. П. Кондратьева под ред. А. И. Доватура. М.: Наука, 1992. 384 с.
- Каминская Н. Л. Инициирование наводки в Au-содержащих стеклах // Стекло и керамика. 1980. Т. 37. С. 23–24.
- Козицын И. П. Концепция технологического решения по изготовлению древнеримской диатреты // Молодой художник в современном мире. Сборник докладов научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 20 марта 2017 г. Воронеж: ООО «Издат-Принт», 2017. С. 38–48.
- Akintola M., Olalonye A., Adelabu B. Traditional utilization and biochemical composition of six mollusc shells in Nigeria // Revista de Biologia Tropical 2015. Vol. 63. N. 2. P. 459–464.
- Antike Gemmen in deutschen Sammlungen. Bd. I. Staatliche Münzsammlung München. Teil 2. Italische Gemmen etruskisch bis römisch-republikanisch, italische Glaspasten vorkaiserlich. München: Prestel Verlag, 1970. 366 S., Taf. 69–187.
- Barber D. J., Freestone I. C. An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy // Archaeometry. 1990. Vol. 32. No. 1. P. 33–45.
- Bogaerts M., Godet S. Phase separated soda-lime-silica glass. US Patent US 8,853,109 B2. October 7, 2014.
- Brill R. H. The chemistry of the Lycurgus Cup // Proceedings of the 7th International Congress on Glass. Comptes rendus. Vol. 2. Paper 223. Brussels: I. C. G., 1965. P. 1–13.
- Brill R. H. The chemical interpretation of the texts // Oppenheim A. L., Brill R. H., Barag D., von Saldern A. Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia. New York: Corning Museum of Glass, 1970. P. 105–128.
- Brill R. H., Whitehouse D. The Thomas panel // JGS. 1988. Vol. 30. P. 34–50.
- Burnett D. G., Douglas R. W. Liquid-liquid phase separation in the soda-lime-silica system // Physics and Chemistry of Glasses. 1970. Vol. 11. No 5. P. 125–135.
- Carnevale V. Diatreta cups, light in Roman dining spaces // Conference ARCHTEO'15/1x. Theory and History of Architecture. Istanbul. Dakam Publishing. November 5–7 2015. P. 478–487.
- Chirnside R. C. The Rothschild Lycurgus Cup: an analytical investigation // Proceedings of the 7th International Congress on Glass. Comptes rendus. Vol. 2. Paper 222. Brussels: I. C. G., 1965. 1–6.
- Chirnside R. C., Proffitt P. M. C. The Rothschild Lycurgus cup: an analytical investigation // JGS. 1963. Vol. 5. P. 18–23.
- Chirnside R. C., Proffitt P. M. C. Letter to the Editor // JGS. 1965. Vol. 7. P. 139–140.
- Drozov A., Andreev M., Kozlov M., Petukhov D., Klimonsky S., Pettinari C. Lycurgus cup: the nature of dichroism in a replica glass having similar composition // Journal of Cultural Heritage. 2021. Vol. 51. N. 1. P. 71–78.
- Fredrickx P., Schryvers D., Janssens K. Nanoscale morphology of a piece of ruby red Kunckel glass // Physics and Chemistry of Glasses. 2002. V. 43. No. 4. P. 176–183.
- Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgitt C. The Lycurgus cup – a roman nanotechnology // Gold bulletin. 2007. Vol. 40. No. 4. P. 270–277.
- Glass Making in the Greco-Roman World. Results of the ARCHGLASS Project / Ed. P. Degryse. Leuven: University Press, 2014 (Studies in Archaeological Sciences. Vol. 4). 189 p.
- Harden D. B. The Rothschild Lycurgus cup: Addenda and Corrigenda // JGS. 1963. Vol. 5. P. 9–17.
- Harden D. B., Hellenkemper H., Painter K., Whitehouse D. Glass of the Caesars. Milan: Olivetti, The British Museum, 1987. 314 p.
- Healy J. F. Mining and Processing Gold Ores in the Ancient World // Journal of Materials, Metals and Materials Society. 1979. Vol. 31. P. 11–16.

- Höpken C. A fragment of a Dichroic Cup from Dülük Baba Tepesi / Doliche, Turkey // JGS. 2008. Vol. 50. P. 303–306.
- Ibrahim L., Scranton R., Brill R. Kenchreai: Eastern port of Corinth. II. The panels of Opus Sectile in Glass. Leiden: E. J. Brill. 1976. 275
- Kucharczyk R. A fragment of dichroic glass from Alexandria // JGS. 2014. Vol. 56. P. 29–35.
- Lierke R. On the manufacture of Diatreta and Cage Cups from the Pharos Beaker to the Lycurgus cup // New light on old glass: recent research on Byzantine mosaics and glass / Eds. C. Entwisle, L. James. London: The British museum, 2013. P. 89–102.
- Lightfoot C. Dichroic Glass from Byzantine Central Anatolia // Instrumentum. 2003. Vol. 18. No. 12 (December). P. 15.
- McCray W. P., Kingery W. D. The unusual optical properties of two Venetian glasses // Glass Technology. 1996. Vol. 37. No. 2. P. 57–68.
- Mirti P., Casoli A., Appolonia L. Scientific analysis of Roman glass from Augusta Praetoria // Archeometry. 1993. Vol. 35. No. 2. P. 225–240.
- Molina G., Murcia S., Molera J., Roldan C., Crespo D., Pradell T. Color and dichroism of silver-stained glasses // Journal of Nanoparticle Research. 2013. Vol. 15. No. 1932. P. 1–13.
- Rehren T. Rationales in Old World base glass compositions // JAS. 2000. Vol. 27. P. 1225–1234.
- Sayre E. V., Smith R. W. Compositional categories of ancient glass // Science. 1961. Vol. 133. P. 1824–1826.
- Scott G. D. A study of the Lycurgus cup // JGS. 1995. Vol. 37. P. 51–64.
- Toynbee M. C. The Rothschild Lycurgus Cup // Archaeologia. 1959. Vol. 97. P. 179–212.
- Verità M., Santopadre P. Analysis of gold-colored ruby glass tesserae in Roman church mosaics in Rome from the fourth to the twelfth century // JGS. 2010. Vol. 52. P. 11–24.
- Von Saldern A. Ancient and Byzantine Glass from Sardis. Cambridge, Massachusetts London: Harvard University Press. 1980 (A Corning Museum of Glass Monograph 6). 118 p., 27 Pl.
- Whitehouse D. Roman dichroic glass: two contemporary descriptions // JGS. 1989. Vol. 31. P. 119–121.

ANTIQUÉ GLASS WITH THE DICHOIC EFFECT

A. A. Drozdov, M. N. Andreev

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The authors studied the nature of the dichroism found in a group of late Antique glasses of the 4th century, the most important representative of which is the Lycurgus cup, repositied in the British Museum. The paper presents a brief overview of the preserved fragments of antique dichroic glass, briefly describes the products kept in museums and private collections, and provides information about the technology of their manufacture. According to the data on compositions available in the literature, all glasses of this group are soda-lime-silica glasses made using trona. At the same time, they are characterized by an elevated iron content; all of them also contain trace amounts of gold and silver. The authors developed an approach based on laboratory preparation of glasses similar in composition to antique glasses of this group to study the nature of dichroism. The replica samples of the Lycurgus cup glass were obtained, which also exhibit dichroism during secondary heat treatment. The wine-red colour in transmitted light is due to the presence of Au and Ag nanoparticles in the glass, the shape of which may differ from spherical, based on the ratio of these two chemical elements. The yellow-green colour of replica glass in transmitted light is due to the scattering of light on 100–200 microns droplets of the second glass phase, which are formed during the secondary heat treatment. The droplets have an increased silica content and a reduced sodium content, which indicate their enrichment with SiO₂. The yellow-green colour of the glass in reflected light is explained both by Rayleigh scattering on the droplets surface and by light absorption by Fe (+2) and (+3) ions located in the glass phase. The research explains that phase separation in glasses of this group occurs in the simultaneous presence of several microcomponents, which are iron and phosphorus oxides, as well as Ag and Au. The paper makes assumptions about the technology of glass production in this group.

Keywords: Roman glass, dichroic glass, gold, silver, diatreta, the Lycurgus cup, glass production technology.