

АРХЕОМЕТРИЧНИ ПРОУЧВАНИЯ НА УКРАСЕНИ С ЕМАЙЛ ПРЕДМЕТИ ОТ РИМСКО ВРЕМЕ ОТ ФОНДА НА НИМ: НАЧАЛО

С. Цанева*, Р. Киров**, Е. Каичиева**, Я. Димитриев**

Въведение

През последните няколко години във фонда на Националния исторически музей постъпиха няколко предмета от римско време (III–IV в. пр. Хр.) с цветни емайли. Най-интересни измежду тях са безспорно трите медальона с емайлна украса в техника *millefiori*. Двата медальона върху медносплавна пластина (Обр. 1) са почти всичко останало от разкопана и разграбена от иманяри колесница в центаралната част на Южна България. В нашето изследване беше включен само по-разрушеният медальон с индекс MF1. Вторият обект (Обр. 2) е случайна находка от силистренското село Алфатар. Той е подобен, но силно разрушен и декорацията в централното поле не може да се идентифицира. Тук той ще фигурира като MF2. Римската фибула с луновидна пластина, две симетрично разположени релефни гнезда запълнени с червен емайл и тримерно изображение на лъв (Обр. 3) и подобната с форма на конче и украсена със емайл (Обр. 4), от който се е запазил само синият, са конфискувани от митничарите на софийското летище при опит за

контрабандното им изнасяне от страната. Тези фибули ще бъдат обозначени тук съответно с индекси L (Lion) и H (Horse). По подобен начин постъпи в музея и четвъртият предмет (Обр. 5) – украсен с червен и син емайл елемент от конска юзда. Той ще носи индекс HB (Horse Bit).

Кратък исторически преглед на стъклоделието и използването на емайли

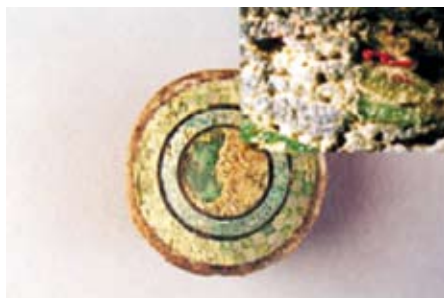
Човекът е познавал вулканичното стъкло (обсидиани), космическото стъкло (тектити) и стъклото, което се получава при затапянето на пясъка, когато в него падне светкавица (лехателиерити) още от ранния палеолит, но вероятно ги е възприемал като вид камък, тъй като ги обработва както такъв. Що се отнася до получените от човека стъкла и особено – до непрозрачните стъкла, тяхната история започва някъде през далечното V хилядолетие, като най-ранните продукти са били най-вероятно мъниста, висулки и пр. дребни изделия. Първите съдове от стъкло се появяват в Месопотамия около 1500 г. пр. Хр., а малко покъсно и в Египет. Смята се, че разцветата на стъклопроизводството в Египет е между 1550–1350 г. пр. Хр., като най-известни са работилниците в Малката и Амарна (XIV в. пр. Хр.).¹ Съществува обаче хипотеза², базирана както на древни текстове така и на лабораторни експерименти, че за изработването на предмети египтяните

* Национален исторически музей, ул. „Витошко лале“ №16, Бояна, 1618 София, България; e-mail: svetla_tsaneva@abv.bg

** Химико-технологичен и металургичен университет, бул. „Кл. Охридски“ №9, 1756 София, България



Обр. 1 Два медальона с украса millefiori от колесница, по-разрушеният е MF1



Обр. 2 Медальон MF2 с millefiori емайл



Обр. 3 Фибулата с изображение на лъв погледната отгоре, червеното непрозрачно стъкло е изпълвало двете кръгли легла в двата края на лунулата

Обр. 4 Фибулата във форма на кон, запазено е само синьото стъкло, а другото (вероятно силно деструктирало) е било унищожено при дилетантски опит за почистване на фибулата



Обр. 5 Елемент от конска юзда, украсен с червено непрозрачно и синьо стъкло (зеленият цвят в леглата с червен емайл се дулжи на деструкцията на стъклото)

не са произвеждали стъклото от сурови материали, а само са претопявали внасян от Мала Азия материал.

След 1200 г. пр.н.е. стъklarската индустрия в Месопотамия и Египет замира което се вижда от липсата на находки от този период. През VIII в. пр. Хр. стъклопроизводството се възражда в Месопотамия и Северна Сирия и през следващите 500 години тя се разпространява до Кипър, Родос и Италия, като продуктите от тези центрове са били търгувани по цялото Средиземноморие. От друга страна, съществува хипотеза, че в Европа е имало независима традиция на стъклопроизводство³. Това, което може да се каже с известна доза сигурност е, че стъкло се е произвеждало в Гърция в средата на V в. пр. Хр., а в Британия са открити стъкла датирани между IX–II в. пр. Хр.⁴

През Елинистичния период има промяна в центровете на стъклопроизводство. След основаването си през 332 г. пр. Хр. Александрия става доминиращ център. Няма свидетелства за производство на стъкло в Месопотамия за период от 2–3 века, но Сирия продължава да е важен център. Стъклените съдове стават по-достъпни от преди, търсенето нараства и майсторите стъклари мигрират към Италия, Родос, Гърция и Пергам в Мала Азия.

През втората половина на III в. пр. Хр. средиземноморските достижения са възприети и от келтите – един народ с все още неизяснен произход.⁵ Според Брун⁶ келтите произвеждат високотехнологичното червено непрозрачно стъкло още от IV в. пр. Хр. Все още не може да се каже дали това е било самостоятелно достижение на келтите или те са възприели технологията отвън, но е сигурно, че този тип стъкло е бил известен в Средния изток още от началото на I хил. пр. Хр.

През втората половина на I в. сл. Хр. се основават работилници в Рим, който скоро става основен център. От Рим стъ-

клопроизводството се разпространява в Испания, Франция, Южна Британия, Западна Германия, Северното крайбрежие на Черно Море и Русия. Известни са стъklarските пещи в Кьолн и Уайдълспуул в Ланкашир.

След падането на Западната Римска империя (476 г.), производството на типичното за римската епоха натриево-калциево-силикатно стъкло продължава да съществува за около 2–3 века, но през средновековието постепенно е изместено от калиево-калциево-силикатните стъкла поради по-голямата достъпност на калиевите източници.⁷

Преди да направим кратък исторически преглед на използването на стъкла за емайловидна украса трябва да се направят някои разграничения по отношение на непрозрачните червени стъкла, тъй като те са от особен интерес за нашето проучване. Според съвременните изследователи⁸ в древността са съществували три основни типа червено непрозрачно стъкло. Първият тип са стъкла с много ниско съдържание на олово или такива, които не съдържат олово (Тип А). Техният цвят е матов и по-скоро тъмно червен. Съдържат между 3 и 12% Cu_2O . Вторият тип включва стъкла с високо съдържание на олово (Тип В). Те имат яркочервен цвят, дължащ се на добре оформени дендритни кристали куприт (Cu_2O) диспергирани в почти безцветната матрица. Третият тип (А*) са стъкла с ниско съдържание на мед и олово.

Все още не е изяснен въпросът за произхода на декоративната техника на емайлите. Най-ранните открити предмети с такава украса са шестте златни пъстена с клетъчен (*cloisonné*) емайл от микенска гробница до Куклия, Кипър. Те са от XIII в. пр. Хр. и са представители всъщност на една смесена техника – влагане (инлей) на парче стъкло и емайлиране (т.е. загапяне в предватително подготвена

клетка на стъкловидна маса). Колкото и странно да е, Микена е все още първенецът в емайлите, въпреки че традицията на съседните ѝ Египет и Предна Азия в областта на стъклоделието е безспорно по-стара и по-богата. Интересен е и фактът, че между пръстените от Куклия и гръцките емайли има доста глям хиатус от няколко века, от които до нас не е дошъл нито един предмет с такава украса. Едни накити с емайли от гробница при Кубан, които се намират сега в Ермитажа, Санкт Петербург, се датират различно в IX и VII в. пр. Хр. Най-важната от тях, обаче, катарамата от Майкоп изобразяваща грифон напада кон, е смятана в последно време за фалшива. Счита се, че техниката на декорация с емайли, при която леглата за емайлите са „вкопани“ в предмета, т. нар. емайли шамплеве (*champlevé*), се е развила по-късно, през втората половина на първо хилядолетие пр. Хр. Келтите са били особено изкусни в това направление на ювелирното изкуство.⁹ Майсторите на древен Рим също допринасят за нейното развитие добавяйки към традиционните техники и древната и за онова време техника *millefiori*, като я приспособяват към изискванията към материалите за правене на емайли. С емайл са се украсявали най-вече фибули, апликации, елементи от конски амуниции и съдове. Тази украса е особено популярна в периода I–IV в. сл. Хр. и през IV в. сл. Хр. се наблюдават едни и същи декоративни *millefiori* елементи, които както се оказва имат и много сходен състав, върху доста редките находки от британските острови до българските земи.¹⁰

Повечето от тези емайли са по своя състав обикновени натриево-калциевосиликатни стъкла с цвят дължащ се на присъствието на оксиди на преходните метали като мед, желязо, манган, никел, кобалт и пр. Те се разтварят в силикатната мрежа и стават част от нея. Различните степени на окисленост на всеки от тях

дават различен цвят, както и различните съотношения между различните оксиди на един и същи елемент. По отношение на непрозрачността на емайлите, в различните епохи се използват и различни „глушителни“. Например, до IV в. сл. Хр. сини и бели стъкла дължат своята непрозрачност на $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (рядко на CaSb_2O_6), докато в периода от V в. до XVII в. непрозрачността обикновено се дължи на SnO_2 .¹¹

Ще се спрем малко по-подробно на червените непрозрачни емайли, тъй като тяхното получаване е затруднявало стъklarите допреди няколко века и имат особено място в нашите изследвания.

Непрозрачното червено стъкло от Тип А е познато в Египет от средата на II хил. пр. Хр., но въпросът откога се използва олово в приготвянето на тези стъкла, е спорен. Според един от пионерите в изследванията на древните материали, Флиндърс Питри, стъкло с висока плътност (3.44) се появява през I хил. пр. Хр. (XXVI–XXX Династия). Вероятно става въпрос за стъкло с високо съдържание на олово¹². На базата на изследванията си на непрозрачно червено стъкло с високо съдържание на мед и олово, намиращо се сред находките на Питри от Тел ел-Амарна, Търнър заявява, че този тип стъкло е съществувал още по времето на XVIII Династия (средата на II хил. пр. Хр.). Той не променя мнението си дори и след като се разбира¹³, че въпросното стъкло в същност е от Мемфис и има съвсем друга датировка.

Стъклата от Тип А са използвани през II хил. пр. Хр. за инкрустации, мъниста, като заместител на полускъпоценни камъни, при изработката на малки многоцветни съдове, но се появяват рядко върху съдове формовани върху сърцевина.

Почти не е открито стъкло от периода обхващащ няколко века към края на II хил. пр. Хр. и началото на I хил. пр. Хр. Вероятно това се дължи на варварските

нашествия по същото време, тъй като е валидно както за Египет и Близкия Изток, така и за цялото Средиземноморие.

В стъклата от Алалах (Анатолия) датиращи от XV в. пр. Хр. открит меден оксид (Cu_2O) в количества 6–8%, а оловото е под границата на откриване. Те приличат на стъклата от Тип А от XIV в. пр. Хр. от Тел ел-Амарна (Египет). Най-ранните анализирани образци с високо съдържание на олово са фрагменти от кръгла инкрустация от Топрак Кале, които Барак¹⁴ датира между VIII–VI в. пр. Хр. Той датира в VIII в. пр. Хр. и напълно кородиралите инкрустации от Арслан-Таш¹⁵.

През I хил. пр. Хр. стъклото отново се появява наред с някои технологични нововъведения като използване на олово в непрозрачните червени стъкла, прилагане на нови техники за формоване и използване на нови суровинни източници. Стъклото от Тип А продължава да се използва, но се различава по ниското съдържание на мед – под 5% (Тип А*)¹⁶.

То продължава да се използва и през Римската епоха в мозайки и за украса в техника *millefiori*.

Доказателство за производството на стъкло от Тип В представляват находките от двореца в Нимруд, датирани от професор Макс Малоуън първоначално в VI в. пр. Хр., а в последствие в II в. пр. Хр. Радио-въглеродни датировки¹⁷ на съпътстващи материали установяват дата в периода от 425 г. до 350 г. пр. Хр.

Изследователски цели

Една от целите на нашето изследване да проучим състава и микроструктурата на стъклата, най-вече на червените, в емайлите върху споменатите по-горе предмети от римско време и да ги сравним с подобни от други части на Европа, тъй като древните стъкла се характеризират не само със състава си, но и с микро-

структурата си.¹⁸ От друга страна става дума за много специфични обекти за анализ, тъй като възможностите за вземане на проба са ограничени, а и материалът е силно деструктурирал и замърсен с корозионни продукти от медната сплав на основата, така, че следващата ни цел е да установим подходяща методика за бъдещи изследвания на подобни обекти. Третата и както се оказа, най-трудната за постигане цел беше да се синтезира опитно непрозрачно червено стъкло по описания и пресмятания на съставът на изследваните от нас червени непрозрачни стъкла.

Методи

Богатството на цветовете на украсата на медальоните с *millefiori* се ракри пред нас при огледа под оптически микроскоп. Под микроскоп бяха взети и пробите от различните стъкла. Изработиха се и полирани шлифове на стъклата.

Качественият и количественият състав на минимални (под 1 mm^3) проби от различно оцветените стъкла бяха анализирани с електронна сонда (EPMA), с енергийно дисперсионен анализатор EDAX (Philips 505) и с (SEM) JEOL JSM 35 CF с енергийно дисперсионна приставка EDAX Tracor Northern TN-2000. За количественото определяне на съставът бяха използвани минерални стандарти на JEOL. За структурното охарактеризиране на повърхността на стъклата беше използван трансмисионен електронен микроскоп TEM (Philips EM 400) с прилагането на комбинация от няколко техники. На миниатюрни образци беше направена еднотапна C+Pt реплика, като по този начин стана възможно да се приложат върху много малки частици в стъклото работните режими на TEM ярко поле (BF) и тъмно поле (DF), заедно с електронна дифракция в избран участък (SAED). Двуетапни реплики от желатин+C+Pt бяха направени от

най-интересните участъци на медальоните след отстраняването на хетерогенните наслоения от повърхността им.

Малки проби бяха отрязани от иглодържателя на двете фибули и монтирани в епоксидна смола. Полираните повърхности бяха подложени на металографски анализ по Дейвид Скот¹⁹.

Резултати

В Таблица 1 са дадени резултатите от анализите на непрозрачното червено стъкло от двата медальона с millefiori емайли (MF1 и MF2), от фибулата с лъвче (L) и елемента от конска юзда (НВ). Оксидният състав е пресметнат на основата на най-разпространените оксиди на съответните елементи в древните стъкла.²⁰ Както се вижда от снимките на микроструктури и от картината на дифракцията на електрони в избран участък (SAED), вероятно присъстват и микрокристални фази основани на тези окиси. ТЕМ наблюденията (Фиг. 1a,b, 2a,b,c, 3, 7a,b и 8) показват голямо разнообразие от микроструктури.

Дендритни кристали с различна морфология характеризират микроструктурата на непрозрачните червени стъкла (Фиг. 4, 5 и 6). Наблюдават се малки кристални формирания с малки радиални разклонения и диаметри между 1–2 μm . Другия тип кристали са колонни, дълги около 15 μm и добре оформени клонки. При елемента от конска юзда се забелязва явно ориентиране на дендритите в равнини успоредни на дъното на металната подложка. Анализът на всички тези кристали показва високо съдържание на мед.

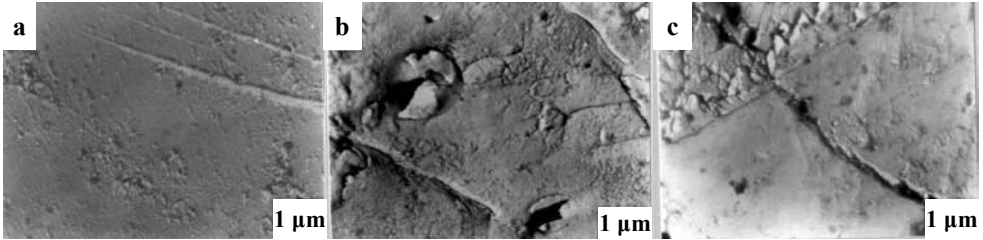
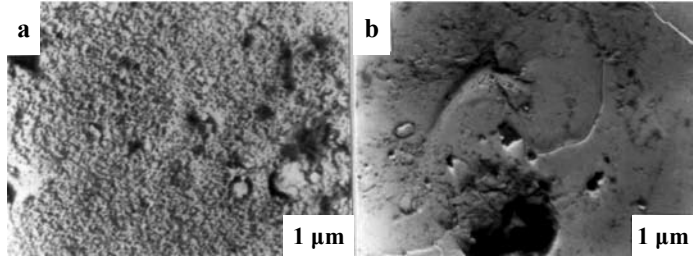
Малки кристални формирания с диаметри около 1 μm се наблюдават със SEM в режим на отразени електрони и при синьото стъкло. Електронно сондовият микроанализ показва, че става въпрос за включения, съдържащи антимион и калций.

Дендритни кристали се наблюдаваха на повърхността на синьото стъкло от фибулата-конче с ТЕМ в режим на светло (Фиг. 7 a,b) и тъмно (Фиг. 8) поле, а също така и в режим на дифракция на електро-

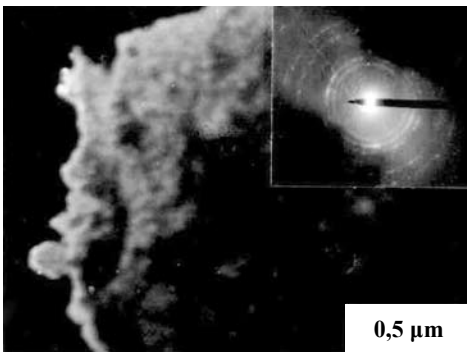
Таблица 1. Състав на непрозрачни червени стъкла от антични емайли открити в България, тег. %.

Оксид	MF1	MF2	L	НВ
SiO ₂	2,44	23,80	43,89	39,85
Na ₂ O	12,56	-	9,71	9,83
K ₂ O	16,93	-	-	0,59
CaO	8,51	7,59	4,64	4,13
Al ₂ O ₃	-	2,79	1,31	-
Fe ₂ O ₃	1,38	1,15	0,27 (FeO)	0,86
MnO	-	-	0,11	-
PbO	10,10	30,21	28,17	34,61
Cu ₂ O	2,13 (CuO)	23,11 (CuO)	9,28	8,70
Sb ₂ O ₃	1,88	-	2,22	-
P ₂ O ₅	-	10,24	-	-
Cl	-	1,09	-	-
SnO	-	-	-	0,65

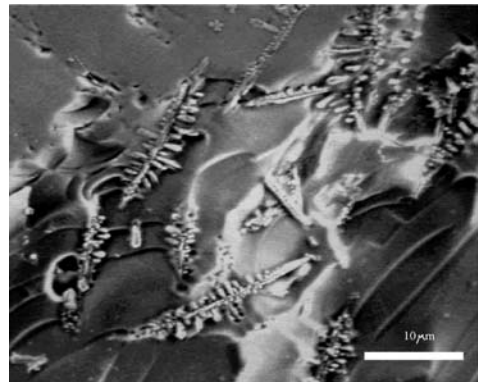
Фиг. 1. ТЕМ изображения на MF1: а. нарушена от корозия микроструктура – повърхност; б. комплексна микроструктура



Фиг. 2. ТЕМ изображения на MF2: а. повърхностна корозия и микрокристали; б. микрокристали и неразтворими микроформации; с. граница между различни микрорегиони

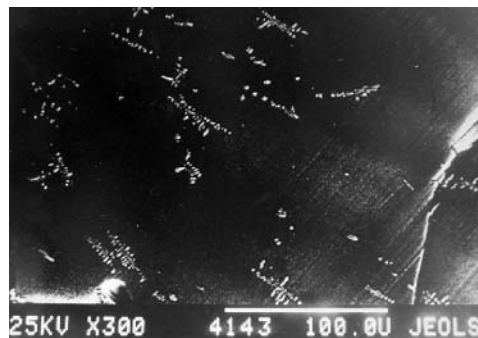


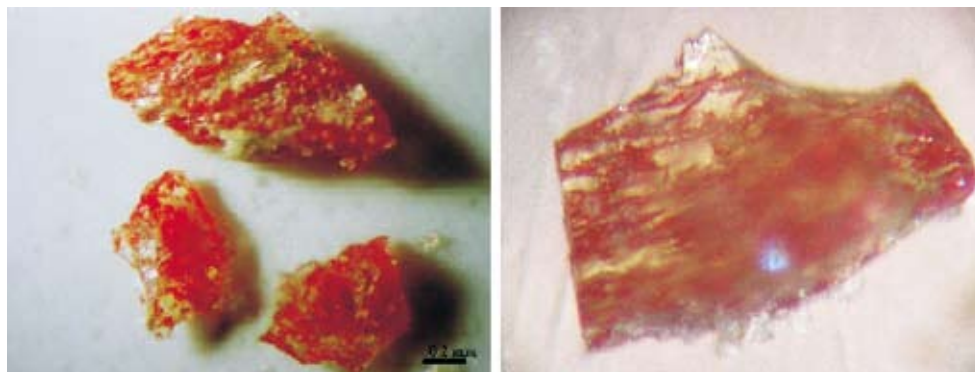
Фиг. 3. ТЕМ в режим на тъмно поле (DF) и SAED линии на екстракционни реплики от MF2, потвърждаващи наличието на кристални нано-фази в аморфната матрица



Фиг. 4. Микроснимка на напречен срез от червеното прозрачно стъкло от L, ясно се виждат дендритите куприт

Фиг. 5. Електронно микроскопска снимка (SEM-BS) на дендрити куприт в безцветна силикатна матрица от червеното непрозрачно стъкло от НВ

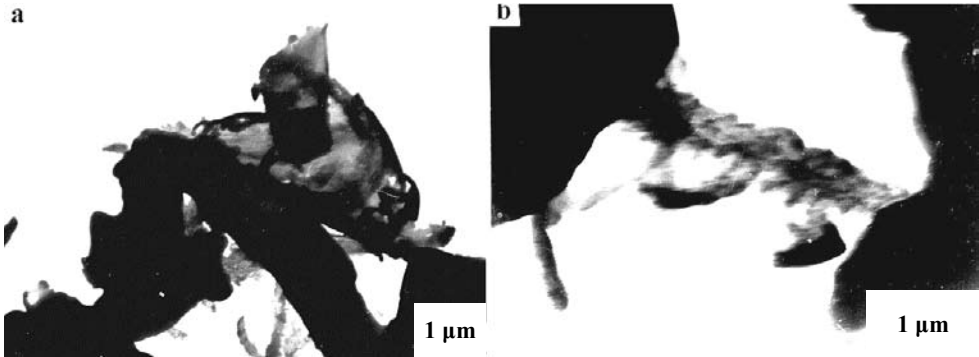




Фиг. 6. Снимка през оптичен микроскоп на групи дендрити куприт в безцветна силикатна матрица, даващи окраската на стъклото; наблюдава се тенденция към подреденост на дендритите в равнини успоредни на повърхността на металната подложка

Таблица 2 Състави на някои от емайлите с друг цвят

Оксид [wt. %]	Синьо полупрозрачно Н	Синьо полупрозрачно НВ	Синьо полупрозрачно MF1	Бяло непрозрачно MF1	Зелено прозрачно MF2
SiO ₂	66.88	68,44	66,75	68,20	49.82
Na ₂ O	13.10	17,37	19,78	15,39	-
K ₂ O	-	0,78	0,71	0,65	-
CaO	9.94	6,37	6,39	7,30	6.29
Fe ₂ O ₃	1.14 (FeO)	1,03	0,47	0,44	8.29
Al ₂ O ₃	1.37	0,00	0,00	0,00	5.82*
PbO	2.18	0,00	0,00	0,00	
Cu ₂ O	0.54	-	-	-	15.98
CuO	-	1,11	0,54	-	4.41*
Sb ₂ O ₃	3.79	4,88	5,45	6,46	-
SnO	-	-	-	-	8.47
MnO	0.90	-	-	-	0.93



Фиг. 7а,б TEM изображения на дендритни кристали от повърхността на синия емайл от фибулата-конче

Фиг. 8 TEM изображение в режим DF и картина на електронната дифракция на дендрити в Н.

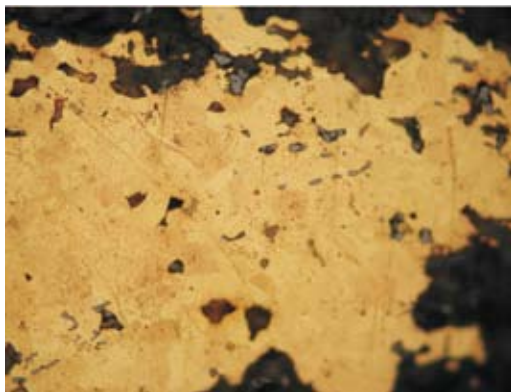


ни в избран участък (горния десен ъгъл на Фиг. 8).

Металите бяха анализирани с електронна сонда, като седем елемента – Cu, Sn, Zn, Pb, Fe, Si и Al – бяха определени количествено с помощта на чисти метали като еталон. Съставът е нормализиран към 100% (Таблица 3). Проба Н1 представя състава на металната матрица на сплавта на кончето (без сиви включения); Н2 – светлосивите включения; Н3 – среден състав от по-голяма площ; L1 представлява средния състав на сплавта на лъвчето.

Полирани срезове от иглодържателя на фибулата Н бяха проявени с цветен

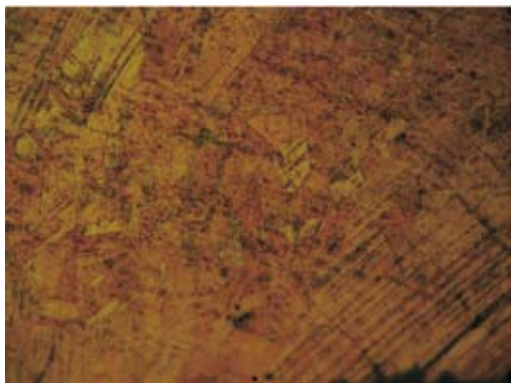
реактив на основата на тиосулфат-ацетат. Наблюдаваните прави линии на сдвояване не говорят, че не е имало допълнителна студена обработка след последното отгряване. Наблюдава се също и интеркристална корозия, която прогресира навътре по границата на зърната. Цветният реактив не показва удряване на зърната. Полираните срезове от фибула L бяха третирани по същия начин. Видяха се деформирани от допълнителна обработка след отгряването линии на сдвояване и фини пресичащи се линии на напрежение. При консервационното третиране се установиха следи от калайдисване в малки участъци на повърхността.



Фиг. 9. Напречен срез на металната основа във формата на кон на фибула H, проявена с цветен реагент тиосулфат-ацетат. (а): показва рекристализирани близнаци без линии на напрежение в рамките на зърната. Правите линии на сдвояване говорят за липса на допълнителна студена обработка след последното отгряване. Вижда се интеркристалната корозия по границите на зърната. Виждат се и част от богатите на олово включения. Те са леко сплеснати и двете успоредни поредици от тях вероятно показват посоката на изтегляне на метала. Не се виждат следи от удряване.

Таблица 3 Състав на металните подложки на фибулите (H и L)

Елемент [wt. %]	H1	H2	H3	L
Cu	83.92	69.39	81.30	80.25
Sn	4.43	4.91	4.42	0.00
Zn	9.94	7.57	9.88	19.43
Pb	0.25	17.27	3.19	0.00
Fe	1.12	0.65	1.01	0.11
Si	0.33	0.22	0.20	0.21
Al	0.00	0.00	0.00	0.00



Фиг. 10. Полиран срез от фибула L, проявен с цветен реагент тиосулфат-ацетат. Показва изкривени от пластична деформация линии на сдвояване и фина мрежа от линии на напрежение. Виждат се сплеснати включения.

Дискусия

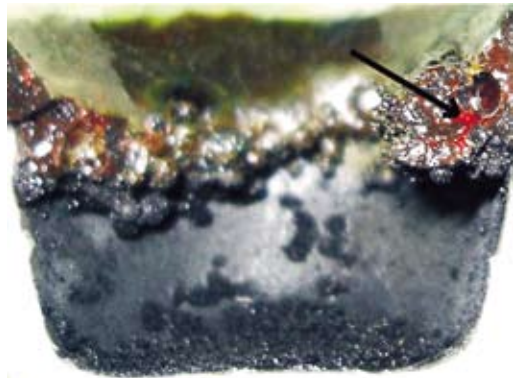
Обикновените натриево-калциеви-силикатни стъкла доказано присъстват на европейският континент още от II хилядолетие пр. Хр. Стъклата използвани през римския период са подобни по състав с тези от други периоди на древността: 65–70% силиций, 15% натрий и 10% калций и трите във формата на оксиди²¹. Ние пресметнахме хипотетично (Таблица 4) „основният“ състав на две от анализирани стъкла изключвайки Mn, Pb, Cu от Sb състава, обаче преосмисляйки присъствието на тези елементи приехме, че е по-вероятно те да са умишлено добавени²² за модифициране на работните свойства и/или цвета.

Предполагаме, че „основните“ стъкла са от един общ тип в древността, а разликите идват от различните работилници и суровинни материали. Интересно е да се спомене, че след подлагането на клъстърен анализ на изследваните римски стъкла, работния колектив на Мирти²³ стига до заключението, че оцветителите са основно отговорни за формирането на групи по състав.

Има много литература, която се занимава с цвета на древните стъкла. Често в сините стъкла присъстват заедно мед и кобалт²⁴. Медта и кобалтът вървят също така и с желязото и/или мангана. Като се изключат високите съдържания на антимон и олово, синьото стъкло от Н е подобно на наситено сини стъкла от Британия (I-IX в. сл. Хр.)²⁵, Римски стъкла от Крипта Балби, Рим (VIII в. сл. Хр.) и сините римски стъкла от I-IV в. сл. Хр., но на тях им липсва оловото и антимона, а медта е с по-ниско съдържание²⁶. Възможно е оцветителя за синьото стъкло да идва като остатъчен металургичен продукт,²⁷ приемайки, че има близ-



Обр. 6. Експериментално синтезирано стъкло с цел изпитване на рецепта за получаване на стъкло с подобен на изследваните непрозрачни червени стъкла състав – резултатите от този синтез показваха, че независимо от ролята му на редуктор в силикатни стопилки, Sb_2O_3 е в твърде малки количества, за да редуцира достатъчно Si^{2+} йони (отговорни за зеления цвят) до Si^+ състояние, което е необходимо за разтежа на Si_2O кристали и за получаване на червено непрозрачно стъкло.



Обр. 7. Зона с жилки непрозрачно червено стъкло (напречен срез на стопилката от тигела)

ка връзка между стъклари и металурзи в древността²⁸. Според Хендерсън²⁹ наличието на MnO, Fe₂O₃, CoO, CuO и PbO в непрозрачното стъкло вероятно ще допринесе или ще модифицира крайният цвят. Възможно е и древните стъклари да не са били сигурни, кой материал дава синия цвят – медната руда, кобалтовата шлака или някакви други комплексни продукти, съдържащи Cu, Co, Fe и Mn и така, те добавяли няколко от тях за да си осигурят цвета. Синьото стъкло на кончето е почти напълно непрозрачно. Това може да се дължи на разпределението в матрицата на частици с високо съдържание антимон и калций, каквото се наблюдават със SEM. Тези частици с размер от 1–2 микрона са може би кристали Ca₂Sb₂O₇, един често срещан „глушител“ в древните бели и непрозрачни сини стъкла, или CaSb₂O₆³⁰.

Присъствието и на олово, и на калций, в синьото стъкло може да се дължи на използването на остатъчни продукти съдържащи олово и антимон – продукти от купелация на сребро от оловни руди³¹. Друга възможност е, че оловото е добавено за да се подобрят работните свойства

на стопилката, а антимонът е вложен допълнително във вид на стибнит (Sb₂S₃), за да придаде непрозрачност.

Високото съдържание на олово и мед са характерни за много древни непрозрачни червени стъкла. Червеният цвят и непрозрачността се свързват с присъствието на Cu(I), във вид на куприт и с миниатюрни, колоидни частици мед.³² Високото съдържание на олово редуцира Cu²⁺, благоприятства растежа на купритни кристали и предотвратява разстъкляването на стъклото. Непрозрачното червено стъкло на келтските майстори дължи цвета си също на кристалите куприт и колоидни частици мед с около 7% Cu₂O и 25% PbO. Съставите на три от четирите анализирани от нас непрозрачни червени стъкла – MF2, L и НВ – съответства на тях по състав. Присъствието на фосфор в MF2 може да се обясни с умишлената добавка на органична материя кум стопилката като редуктор. От друга страна P₂O₅ е ефикасен глушител и в по-големи концентрации допринася за яркостта на цвета. Съставът на непрозрачното червено стъкло от MF1 се различава значително от останалите.

Таблица 4. Пресметнатият „основен“ състав

Оксид [wt.%]	Н (синьо)	Л (червено)
SiO ₂	72.36	73.39
Na ₂ O	14.17	16.23
CaO	10.75	7.76
Al ₂ O ₃	1.48	2.19
FeO	1.23	0.45

Заклучение

Настоящата статия представя началният етап от археометричното проучване на цветни емайли върху подложка от медна сплав.

Химичният анализ и микроструктурните изследвания показват, че изследваните стъкла принадлежат към характерни, типични за античността групи. Анализите не позволяват да се докаже дали

някои от стъклата са произведени в една и съща работилница, но характеристиките на отделните групи стъкла показват, че са използвани подобни рецепти. Разликата в съставите може да се дължи на различия в рецептите, изходните суровини и условията на топене, както и не на последно място на корозионните процеси. Сравняването им с подобни предмети от римска Великобритания и континентална Европа през римската епоха дават основни данни за твърдим, че нашите изделия, особено медальоните с украса millefiori, са продукт на една многонационална за римския свят технология.

На базата на наблюденията със сканиращ електронен микроскоп и на микроанализите с електронна сонда, може да се твърди, че оцветяването на непрозрачните червени стъкла се дължи на присъствието на дендритни кристали в силикатната матрица; цвета на синьото стъкло се дължи на присъствието на Cu(II) , но крайният му вид се дължи също така и на присъствието на Mn и Fe йони. Ефектът на непрозрачност се дължи на присъствието на фино диспергирани кристали $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Що се отнася до зеленият цвят, то той се дължи най-вероятно на присъствието и на желязото, и на медта.

От направените начални експерименти за синтез на червено непрозрачно

стъкло се вижда, че рецептите работят и се получава стъкло – зелено (Обр. 6 – резултатите от този синтез показват, че независимо от ролята му на редуциращ агент в силикатни стопилки, Sb_2O_3 е в твърде малки количества, за да редуцира достатъчно Cu^{2+} йони (отговорни за зеления цвят) до Cu^+ състояние, което е необходимо за разтежа на Cu_2O кристали и за получаване на червено непрозрачно стъкло) и зелено с локални червени зони (Обр. 7) след добавянето на стрити дървени въглища към шихтата, но отново средата не беше достатъчно редуцираща.

Приложените аналитични техники са подходящи за определянето на микроструктурата и състава на древните стъкла.

Благодарности

Авторите изказват своята голяма благодарност към Елка Дочева-Пеева, главен уредник в отдел „Археология“ при Националния исторически музей и към н.с. Гавраил Лазов, Завеждащ отдел „Археология“ при НИМ за предоставените материали и съдействието им, както и към н.с. Серьожа Вълканов, Институт по металознание, БАН за търпението и добрите съвети.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ **A. J. Shortland.** The Use and Origin of Antimonate Colorants in Early Egyptian Glass, *Archaeometry*, Vol. 44, 4 (2002), p. 517–530; **J. Mass, M. T. Wypyski and R. E. Stone.** Malkata nad Lisht Glassmaking Technologies: Towards a Specific Link Between Second Millennium BC metallurgists and glassmakers, *Archaeometry*, Vol. 44, 1 (2002), p. 67–82.
- ² **Newton R. G.** Recent views on ancient glasses, *Glass Technology*, Vol. 21, p. 173–183 (1980)
- ³ **J. Henderson.** Technological characteristics of Roman enamels, *Jewellery Studies*, vol. 5 (1991), p. 65–76; J. Henderson, *Scientific analysis in Archaeology and its interpretation*, OUCA, Oxford, UCLA Institute of Archaeology, Los Angeles, 1989
- ⁴ **J. Henderson.** Electron Probe Microanalysis of Mixed-Alkali Glasses, *Archaeometry*, Vol. 30, p. 77–91, 1988; **J. Henderson.** *Antiquity*, 62, 1988, 435–451.

- 5 **P. Wobrauschek, G. Halmetschlagel, S. Zamini, C. Jacobonis, G. Trnka and M. Karwowski.** Energy-Dyspersive X-Ray Fluorescence Analysis of Celtic Glasses, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 29, (2000) p. 25–33.
- 6 **Brun, N., M. Pernot.** The opaque red glass of Celtic enamels from continental Europe. *Archaeometry*, 34 (2), 1992, 235–252.
- 7 **P. Mirti, P. Davit and M. Gulmini.** Glass Fragments from the Crypta *Balbi* in Rome: The Composition of Eighth Century Fragments, *Archaeometry*, Vol. 43 (2001) p. 492–502
- 8 **M. Bimson.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 165–172; **I. C. Freestone.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 173–191.
- 9 **Brun, N., M. Pernot.** The opaque red glass of Celtic enamels from continental Europe. *Archaeometry*, 34 (2), 1992, 235–252.
- 10 **S. Dove.** Conservation of glass-inlaid bronzes and lead cursors from Uley, Gloucestershire, *The Conservator*; 5 (1981) 31–35; **J. Bayley.** *Occasional Papers*, UKIC, 7 (1987) 8; **S. Dove.** *Occasional Papers*, UKIC, 7 (1987) 13; D. Strong, D. Brown, D. Strong, D. Brown, *Roman Crafts* (eds. D. Strong, D. Brown, Gerald Duckworth & Co. Ltd., London, 1976) 43.
- 11 Roy Newton and Sara Davison, *Conservation of Glass*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1989, p. 11; **J. Mass, M. T. Wypyski and R. E. Stone.** Malkata nad Lisht Glassmaking Technologies: Towards a Specific Link Between Second Millennium BC metallurgists and glassmakers, *Archaeometry*, Vol. 44, 1 (2002), p. 67–82
- 12 **M. Bimson.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 165–172; **I. C. Freestone.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 173–191.
- 13 Arkell 1956 in M. Bimson, In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 165–172.
- 14 **M. Bimson.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 165–172.
- 15 Пак там.
- 16 **I. C. Freestone.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 173–191.
- 17 **M. Cable, J. W. Smedley.** In: M. Bimson, I. C. Freestone, eds., Early Vitreous Materials, *British Museum Occasional Papers*, 56, London: British Museum, 1987, 151–164.
- 18 **J. Mass, A. Ammerman and J. Hunt.** Archaeological exploration with electron microprobe: The early history of glassmaking in the Venetian lagoon, *American Laboratory*, 2001, p. 52–55, Stapleton and Swanson 2002)
- 19 **Scott D.** *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, The Getty Conservation Institute, 1991; **Scott D.** *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, The Getty Conservation Institute, 2002.
- 20 **М. Безбородов.** Химия и технология на древните и средновековни стъкла, Наука и техника, Минск, 1969,101
- 21 **D. C. W. Sanderson and Hutchings J. B.** The origins and measurement of color in archaeological glasses, *Glass Technology*, Vol. 28, 1987, p. 99–105; **C. B. Azzoni, C. Chiavari, M. Martini and M. Vandini.** Electron Paramagnetic Resonance of Mosaic Glasses from the Mediterranean Area, *Archaeometry*, Vol. 44, 4 (2002), p. 543–554; **I. C. Freestone, M. Ponting and M. J. Hughes.** The Origins of Byzantine Glass from Marini Petrera, Cyprus, *Archaeometry*, Vol. 44, 2 (2002), p. 257–272
- 22 E. V. Sayre and R. W. Smith, Some materials of glass manufacturing in antiquity, *Archaeological Chemistry*, (M. Levey, ed.)279–311 (1967), Philadelphia, Univ. of Pennsylvania Press

- 23 **P. Mirti, A. Casoli and L. Appolonia.** Scientific Analysis of roman Glass from Augusta Praetoria, *Archaeometry*, Vol. 35, 2 (1993), 225–240
- 24 **J. S. Olin, E. V. Sayre.** In: C. W. Beck, ed., *Archaeological Chemistry. Advances in Chemistry Series*, 138, American Chemical Society, Washington, D.C., 1974, 100–123; **P. Mirti, A. Casoli, and L. Appolonia.** Scientific Analysis of roman Glass from Augusta Praetoria, *Archaeometry*, Vol. 35, 2 (1993), 225–240.
- 25 **D. C. W. Sanderson and Hutchings J. B.** The origins and measurement of color in archaeological glasses, *Glass Technology*, Vol. 28, 1987, p. 99–105
- 26 **P. Mirti, A. Casoli, L. Appolonia,** Scientific Analysis of roman Glass from Augusta Praetoria, *Archaeometry*, Vol. 35, 2, 1993, 225–240
- 27 **D. A. Scott.** *Copper Compounds in Metals and Colorants: Oxides and Hydroxides Studies in Conservation*, 42, 2 (1997), 93–100.
- 28 **E. V. Sayre and R. W. Smith.** Some materials of glass manufacturing in antiquity, *Archaeological Chemistry*, (M. Levey, ed.) 279–311 (1967), Philadelphia, Univ. of Pennsylvania Press; **J. Mass, M. T. Wypyski and R. E. Stone.** Malkata nad Lisht Glassmaking Technologies: Towards a Specific Link Between Second Millennium BC metallurgists and glassmakers, *Archaeometry*, Vol. 44, 1 (2002), p. 67–82
- 29 **J. Henderson.** Electron Probe Microanalysis of Mixed-Alkali Glasses, *Archaeometry*, Vol. 30, p. 77–91, 1988
- 30 Roy Newton and Sara Davison, *Conservation of Glass*, Butterworth-Heinemann Ltd, 1989, p. 11.
- 31 **P. Mirti, P. Davit and M. Gulmini.** Glass Fragments from the Crypta *Balbi* in Rome: The Composition of Eighth Century Fragments, *Archaeometry*, Vol. 43 (2001) p. 492–502; **J. Mass, M. T. Wypyski and R. E. Stone.** Malkata nad Lisht Glassmaking Technologies: Towards a Specific Link Between Second Millennium BC metallurgists and glassmakers, *Archaeometry*, Vol. 44, 1 (2002), p. 67–82
- 32 **М. Безбородов.** Химия и технология на древните и средновековни стъкла, Наука и техника, Минск, 1969, 101; **Scott D.** *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, The Getty Conservation Institute, 2002

ARCHAOMETRICAL STUDY OF DECORATED WITH ENAMELS ROMAN OBJECTS IN THE COLLECTIONS OF THE NATIONAL MUSEUM OF HISTORY: A BEGINNING

Summary

S. Tsaneva*, E. Kashchieva**, R. Киров** and Y. Dimitriev**

The beginning of an archaeometrical study of color enamels on Roman copper alloy objects in the collections of the National Museum of History is presented after a brief history of glass matter. An accent is placed on the ancient opaque red glassed and an attempt was made to replicate it following the compositional results.

* Central Laboratory for Conservation and Restoration, National Museum of History, Sofia, Bulgaria
e-mail: svetla_tsaneva@abv.bg

** University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria