

УДК 543.422.8

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СТЕКОЛ, ПРОИЗВОДИВШИХСЯ НА ЛАВИНСКИХ ЗАВОДАХ, МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2021 г. А. А. Дроздов<sup>а</sup>, \*, М. Н. Андреев<sup>а</sup>, Д. С. Ратников<sup>а</sup>, П. В. Евдокимов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: camertus@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

Составы русского стекла XVIII в., производившегося на казенных заводах, до настоящего времени практически не исследованы. В работе представлены результаты изучения состава стекол, обнаруженных в 2020 г. на месте Лавинских заводов (1730–1760-е гг.). Для определения состава стекол использованы взаимодополняющие аналитические методы: рентгенофлуоресцентный анализ, энергодисперсионный рентгеновский спектральный микроанализ и оптическая спектроскопия. Выявлен общий тип стекол ( $K_2O-CaO-SiO_2$ ), а также выделены группы стекол, соответствующие различным рецептурам варки. Обсуждается роль различных функциональных добавок в исследованных стеклах.

**Ключевые слова:** определение состава силикатных стекол, исторические объекты, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеноспектральный микроанализ, оптическая спектроскопия.

**DOI:** 10.31857/S0044450221110050

Изучение состава объектов исторического и культурного наследия современными физико-химическими методами — одна из актуальных задач аналитической химии. При изучении изделий из стекла первоочередной задачей является определение химического состава образца с целью получения информации о методах производства, месте производства [1], а иногда и для выявления причин, по которым эти предметы были произведены [2]. Используя данные химического анализа, можно сделать предположение об используемом сырье и о способе производства. В некоторых случаях также могут быть получены данные о месте происхождения сырья [3].

Специфика объектов культурного наследия не позволяет применять для их изучения разрушающие методы, что ограничивает возможности исследователя. С другой стороны, при изучении исторических стекол ставятся задачи, которые предусматривают в первую очередь определение типа материала, т.е. содержания в нем важнейших компонентов, а также функциональных добавок, например красителей. При рассмотрении русского стекла XVIII века важно определить содержание в стекле оксидов Si, K, Ca (основные компоненты), а также As, Sb, Fe, Mn, Co, Cu

(микрокомпоненты). При этом перед исследователем не стоит задача определения этих компонентов с высокой точностью. Для того, чтобы сделать вывод о типе стекла и о природе его окраски, достаточно оценить содержание компонентов с хорошей воспроизводимостью, но при этом с точностью (правильностью) в несколько процентов [4].

Для определения составов исторических стекол используют различные методы [5]. Первыми стали применять разрушающие методы, такие как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [6–8] и эмиссионный спектральный анализ [9]. Затем получили развитие нейтронно-активационный анализ, ионно-пучковые методы анализа, рентгеновские методы, электронная микроскопия, изотопный анализ. Каждый из них имеет свои недостатки, затрудняющие применение для анализа объектов культурного наследия в силу специфики способов их музейного хранения и экспонирования, а также размера объектов, которые не помещаются в камеру анализатора.

В последние годы получили развитие неразрушающие методы исследования стекол, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния и

ИК-спектроскопия, а также рентгенофлуоресцентный анализ. Спектроскопия комбинационного рассеяния находит широкое применение, прежде всего, при изучении таких образцов, в которых наблюдается выделение кристаллических фаз. Это в первую очередь глухие (непрозрачные) стекла, например молочное стекло, имитирующее фарфор [10].

Более широкое применение для анализа находит рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [11]. Это экспрессный аналитический метод для определения химического состава многих типов материалов. Он является неразрушающим, практически не требует подготовки образца и поэтому подходит для археометрических исследований стеклянных и каменных находок [12]. В целом метод РФА можно использовать для определения широкого круга элементов, от натрия до урана, с пределами обнаружения на уровне десятков ppm, однако для определения легких элементов требуется вакуумирование.

Даже для однородных образцов корреляция между интенсивностью характеристической линии элемента и его концентрацией обычно оказывается нелинейной из-за матричных эффектов. Таким образом, количественный анализ стекла может быть выполнен либо с помощью эмпирической коррекции (введения поправок на интенсивность или концентрацию), либо с применением метода фундаментальных параметров, учитывающим взаимное влияние атомов различных элементов и матричные эффекты в объектах данного вида путем составления уравнений связи концентрации элемента с интенсивностью аналитической линии [13].

В данной работе представлены результаты определения состава стекол методом РФА с использованием программы, основанной на фундаментальных параметрах. Для исследования отобрали уникальные фрагменты русского стекла XVIII века, произведенного на Лавинских заводах [14]. Лавинские заводы, основанные В. Эльмземлем в Южном Приладжье на правом берегу реки Лава в первой половине 1730-х гг., а после его смерти в 1738 г. перешедшие в казну, выпускали зеркальные, оконные стекла и посуду [15]. Заводы производили стекло до 1760-х гг. [16]. Летом 2020 г. на месте Лавинских заводов были отобраны для исследования около 100 образцов. Это куски стекла из горшков, осколки зеркальных стекол, полученных литьем, фрагменты оконных кругов и посуды, выполненные в гутной технике.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения составов лавинского стекла методом РФА применяли портативный анализатор XMet7500 (Oxford Instruments, Великобритания).

Для каждого образца выполняли три независимых измерения, для расчетов использовали их среднее арифметическое. Время измерения составляло 30 с. Содержание элементов с порядковыми номерами 13–16 определяли при помощи программы Mining LE FP, а более тяжелых элементов – программы Mining FP Mid S. Точность определения оценивается исходя из приборной погрешности как при регистрации спектра, так и при его обработке по фундаментальным параметрам. Погрешности определения оценили следующими значениями, %: SiO<sub>2</sub> 7.2, K<sub>2</sub>O 14.0, CaO 6.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.8. Предлагаемые нами значения точности определения элементов рассчитаны из известного содержания элементов в стандартных образцах, изученных в работе [17], а также на основе данных [11]. Относительные стандартные отклонения составляют, %: SiO<sub>2</sub> 7.2, K<sub>2</sub>O 14.0, CaO 6.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.8, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.7, PbO 20.0, MnO 8.9, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.3. Полученные данные по содержаниям Si, K, Ca и других элементов пересчитывали в содержания оксидов по формулам:  $\omega(\text{SiO}_2) = 2.1393\omega(\text{Si})$ ,  $\omega(\text{K}_2\text{O}) = 2.4092\omega(\text{K})$ ,  $\omega(\text{CaO}) = 1.3992\omega(\text{Ca})$ ,  $\omega(\text{PbO}) = 1.0772\omega(\text{Pb})$ ,  $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2.8594\omega(\text{Fe})$ ,  $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1.1971\omega(\text{Sb})$ ,  $\omega(\text{MnO}_2) = 1.5567\omega(\text{Mn})$ .

Натрий и магний в стеклах не определяли. Магний попадал в лавинское стекло преимущественно с поташом. Содержание MgO в поташе, полученном из березовой золы, можно оценить как 1.15% от содержания K<sub>2</sub>O [18]. Отсюда следует, что в стеклах 1 группы в среднем содержится 0.2% MgO, в стеклах 2 группы – 0.1%. В стеклах 3 группы MgO больше, вплоть до 1% и более.

Оптические спектры стекол регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2600 (с интегрирующей сферой IRS-2600+) при длинах волн в диапазоне 350–1200 нм. Для записи спектров поглощения стекол в видимой области использовали шлифованные и полированные образцы с плоскопараллельными сторонами толщиной 2–4 мм, все спектры нормировали на толщину образца.

Для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) использовали растровый электронный микроскоп высокого разрешения LEO Supra 50 VP с автоэмиссионным источником (Carl Zeiss, Германия), систему микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания), XRF-метод матричной коррекции. Параметры эксперимента: ускоряющее напряжение 20 кВ, разрешение EDX детектора 129 эВ на линии MnK $\alpha$ , скорость счета до 100000 имп/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод РФА позволяет получить подробную информацию о составе лишь поверхностного слоя образца, поэтому перед проведением экспе-

римента важно контролировать состояние поверхности: она не должна содержать следов загрязнений, быть по возможности плоской и гладкой [19]. В идеале измерения следует проводить на плоском свежем сколе. Тщательная шлифовка и полировка образца, с одной стороны, позволяет убрать продукты разрушения стекла (поверхностную пленку кремнезема) и загрязнения, с другой стороны, при действии влаги в процессе полировки поверхностный слой обедняется однозарядными катионами щелочных металлов, обладающими наибольшей подвижностью.

Правильность предложенного нами способа оценки содержания натрия в стеклах по разности (путем вычитания из целого суммы содержаний определенных в стекле оксидов) подтверждена сравнением результатов по некоторым лавинским стеклам с данными, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Рассчитано значение критерия Стьюдента  $t$ , которое меньше табличного значения для данных условий. Следовательно, расхождение результатов, полученных методами РФА и РСМА, носит случайный характер [20].

Ни один из указанных методов не позволяет определить содержащиеся в стекле микропримеси, из которых функциональной добавкой является кобальт, придающий стеклу заметную глазом синюю окраску даже при концентрации на уровне нескольких ppm. С целью обнаружения кобальта, вводимого в стекло с целью его окрашивания или с целью оптического обесцвечивания, мы дополнили арсенал методов исследования образцов оптической спектроскопией. Синее окрашивание стекол ионами кобальта(II) обусловлено интенсивным пиком при 600 нм, соответствующим разрешенному переходу  ${}^4A_2-{}^4T_1(P)$  в хромофоре  $[CoO_4]$ . Полосы при 650 и 500 нм соответствуют двум спин-запрещенным переходам. Первая из них отнесена к двум переходам  ${}^4A_2(F)-{}^2T_1(G)$  и  ${}^4A_2(F)-{}^2T_2(G)$ , имеющим близкую энергию, а вторая – переходу  ${}^4A_2(F)-{}^2T_2(G)$ . В ближней ИК-области проявляется пик при 1260 нм, который относится к переходу  $A_2-T_1(F)$  [21]. На фоне этих пиков полосы d-d-переходов в октаэдрах  $[CoO_6]$  при 480–500 нм ( ${}^4T_{1g}(F)-{}^4T_{1g}(P)$ ), 550–560 нм ( ${}^4T_{1g}(F)-{}^4A_{2g}(F)$ ) и 1000–1300 нм ( ${}^4T_{1g}(F)-{}^4T_{2g}(F)$ ) практически не влияют на окраску в силу очень низкой интенсивности.

Метод оптической спектроскопии не только подтверждает сделанные на основании РФА выводы о присутствии в стекле тех или иных ионных красителей, но также позволяет качественно обнаружить кобальт даже при очень низком его содержании в образце. Ранее мы использовали данный метод для обнаружения в стеклах золота, содержащегося в виде наночастиц, по характерному

поглощению, вызванному плазмонным резонансом [22].

Все исследованные находки представляют собой поташно-известковое стекло, в ряде образцов содержание натрия низкое. Большинство образцов оказалось устойчивым к атмосферным воздействиям. Стекла, найденные в песке, вообще не подверглись изменениям, даже на поверхности. Поверхность фрагментов стекол и изделий, хранившихся во влажной почве, была покрыта иризирующей пленкой, которую перед проведением анализа удаляли шлифовкой образца. Устойчивость стекол к выщелачиванию можно объяснить высоким содержанием в них оксида алюминия<sup>1</sup>. По составу найденные образцы можно разделить на три группы:

■ Группа 1 – поташно-известковые стекла, многие образцы содержат добавки кобальта и сурьмы (“зеркальные” стекла);

■ Группа 2 – поташно-известковые стекла с добавлением соды или сурика, “оконные круги” и некоторые изделия, полученные выдуванием (“посудные” стекла);

■ Группа 3 – зольная материя (“черкасские” стекла).

Стекла с высоким содержанием оксида алюминия, большинство из которых полностью или частично глушеные, отнесены к 4 группе. Стекла 1–3 групп отличаются по отношению  $CaO/K_2O$  (рис. 1).

Стекла группы 1 (табл. 1) многочисленны, они представляют собой фрагменты массивных зеркальных стекол, полученных литьем на плиту, а также эрклезы (куски стекла со сколотыми острыми гранями) и некоторое количество фрагментов изделий (штофы). Стекла, полученные литьем, – прозрачные, бесцветные или чуть сероватые (№№ 10, 12, 29, 46), но чаще имеющие ярко выраженный характерный холодный оттенок – голубоватый (№№ 21, 28, 34, 47, 48), голубой, бирюзовый, особенно заметный при большой толщине образца (№№ 38, 40, 43, 50, 51). Одно стекло (№ 9) имеет очень бледный фиолетовый цвет.

По химическому составу стекла группы 1 характеризуются высоким содержанием калия (разброс 12.6–21.9%, среднее 16.7%) и низким содержанием оксида кальция (обычно около 4.9%, разброс 1.8–7.9%). Отношение  $K_2O/CaO$  составляет от 1.8 до 7.4 (среднее 3.7%). Это соответствует русской рецептуре середины XVIII в., известной нам по записке И. Ползунова [23], описывающей технологию варки на стеклянном заводе в Барнауле. Особенностью данной рецептуры являлось использование нелигированного поташа, содержащего некоторое количество карбоната кальция,

<sup>1</sup> 1.4–5.0%  $Al_2O_3$  в стеклах 1–3 групп и от 7.9 до 16.0% в стеклах 4 группы.

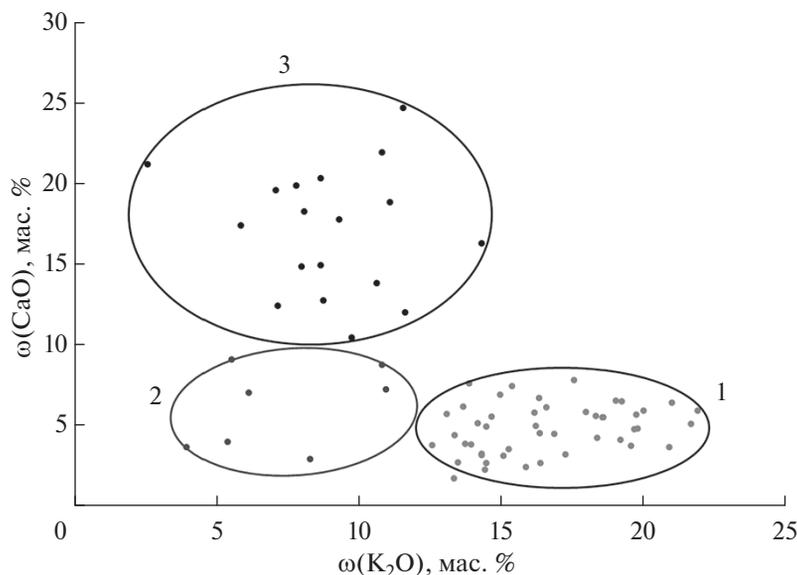


Рис. 1. Отношение  $K_2O/CaO$  в стеклах 1–3 групп.

что позволяло получать устойчивое к атмосферным воздействиям стекло без добавления в шихту мела или известняка. Это значение коррелирует с содержанием кальция в стеклах [24]. Кальций попадал в шихту в качестве примеси к поташу, поэтому чем чище был использовавшийся поташ, тем выше оказывалось отношение  $K_2O/CaO$ .

В богемском меловом стекле содержание оксида кальция составляет более 8%. Так, богемский хрусталь имеет состав (%)  $SiO_2$  76,  $K_2O$  15,  $CaO$  8,  $Al_2O_3$  1 [25, С. 50], а в богемском зеркальном стекле содержание  $CaO$  достигает 11% [25, С. 32]. Содержащееся в стеклах железо ( $Fe_2O_3$ , обычно 0.2–0.55%, в некоторых стеклах до 0.9%) при его содержании около 0.5% и выше (№№ 5, 9, 10, 23, табл. 1) оптически обесцвечено пиролюзитом (содержание  $MnO$  в стеклах до 1.4%), роль которого как раз и заключалась в обесцвечивании стекла, судя по практике его использования на других русских [26] и европейских заводах, современных лавинским [27, 28]. В стекла, содержащие менее 0.5%  $Fe_2O_3$ , пиролюзит не вводили. По данным оптической спектроскопии в стеклах преобладает железо(III):  $Fe(III)/Fe(II) = 5.5–12.5$ , среднее 10. Для сравнения приведем соотношение  $Fe(III)/Fe(II)$  в натрий-кальциевом стекле, сваренном в электропечи при  $1400^\circ C$ , которое составляет 7.3 при содержании  $Fe_2O_3$  1.6%. Однако теплый желтоватый оттенок, который железо(III) придает стеклу, здесь скрыт добавкой кобальта. Количество кобальта, присутствующего практически во всех стеклах этой группы, не удается оценить методом РФА. Присутствие в стеклах кобальта однозначно подтверждают оптические спектры образцов (рис. 2), имеющие характерные

пики в области 535, 590 и 645 нм [29]. О практике использования для маскирования слабого зеленоватого или желтоватого оттенка стекла кобальтовой “шмальты” упомянуто в книге [25, С. 61]. Это объясняется высоким коэффициентом поглощения иона кобальта(II) в тетраэдрическом окружении.

Таким образом, в большинстве стекол группы 1 для оптической нейтрализации естественной окраски, вызванной железом, использовали не только марганец, но и кобальт. Заметим, что поглощение ионов марганца в большинстве стекол закрыто полосами железа, и только в образце № 9, содержащем 1.4%  $MnO$ , проявляется характерный для марганца(II) пик в районе 430–440 нм. Характерно, что в спектре при этом отсутствует полоса поглощения марганца(III) при 490 нм, что можно трактовать как полное восстановление марганца как сурьмой, так и железом. Именно об этом говорит аномально низкое значение отношения  $Fe(III)/Fe(II)$  среди стекол этой группы, равное 5.5.

В большинстве зеркальных стекол этой группы присутствует сурьма в количестве 0.1–0.4%. В кварцевом песке содержание сурьмы в виде примеси оценивается несколькими ppm [30], поэтому найденное в стеклах этой группы количество  $Sb_2O_3$  (до 0.4%  $Sb_2O_3$ ) говорит о его намеренном введении в шихту [31]. Оксид сурьмы, используемый в стеколделии еще со времени эллинизма, вводили в стекла для обесцвечивания, осветления стекла и в качестве глушителя. Для глушения стекол содержание в них оксида сурьмы должно превышать 1%, такие примеры в русском и европейском стекле XVIII века нам не-

Таблица 1. Составы стекол 1 группы

Образец	Описание	Цвет	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Сумма	K <sub>2</sub> O/CaO
1	Эрлез	Желто-зеленый	76.2	<1	14.3	3.3	2.9	0.1	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1	97.5	4.3
4	Фрагмент бутылки	Черно-коричневый	72.9	<1	13.9	7.7	4.3	0.0	0.3	0.3	0.8	0.4	0.1	100.7	1.8
5	Эрлез	Зеленый	72.3	<1	15.0	7.0	4.7	0.2	0.0	0.5	0.5	0.4	0.1	100.7	2.1
9	Эрлез	Серый	75.0	<1	14.2	5.2	3.2	0.2	0.1	1.4	0.5	0.3	0.0	100.1	2.7
10	Оконное стекло	Серый	72.9	<1	19.2	4.2	1.6	0.3	0.1	1.0	0.5	0.0	0.0	99.7	4.6
11	Фрагмент изделия	Серый	73.2	<1	19.7	4.9	2.1	0.3	0.1	1.1	0.5	0.2	0.0	102.0	4.1
12	Эрлез	Б/ц	70.5	<1	21.9	6.0	2.1	0.3	0.0	0.4	0.4	0.2	0.0	101.8	3.7
13	Эрлез	Серый	73.0	<1	18.4	4.3	2.8	0.4	0.1	1.0	0.4	0.0	0.1	100.5	4.3
17	Эрлез	Зеленый	72.6	<1	20.9	3.8	4.2	0.3	0.0	0.1	0.6	0.3	0.1	102.8	5.6
21	Эрлез	Бледно-зеленый	75.0	<1	14.5	5.0	3.9	0.3	0.0	0.3	0.4	0.5	0.0	100.0	2.9
23	Эрлез	Бирюзовый	76.1	<1	16.2	5.0	4.2	0.1	0.0	0.2	0.9	0.0	0.2	103.0	3.2
27	Эрлез	Голубой	75.8	<1	18.3	5.7	2.0	0.0	0.0	0.1	0.4	0.2	0.0	102.6	3.2
28	Эрлез	Голубой	71.7	<1	17.3	3.3	6.2	0.1	0.0	0.0	0.9	0.0	0.2	99.7	5.3
29	Эрлез	Голубой	73.4	<1	19.6	3.8	3.6	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.1	100.9	5.1
30	Плоское стекло	Голубой	76.1	<1	16.4	2.7	2.1	0.2	0.0	0.0	0.3	0.2	0.0	98.1	6.0
31	Плоское стекло	Голубой	76.5	<1	15.9	2.9	1.7	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	97.3	5.5
32	Плоское стекло	Голубой	71.4	<1	21.0	6.5	3.3	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	102.8	3.2
33	Плоское стекло	Голубой	73.5	<1	19.8	4.9	1.6	0.2	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	100.6	4.0
34	Эрлез	Голубой	77.5	<1	13.1	5.8	3.6	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	100.6	2.3
35	Эрлез	Сине-голубой	72.2	<1	21.7	5.2	2.9	0.3	0.0	0.1	0.4	0.3	0.1	103.0	4.2
36	Эрлез	Голубой	73.2	<1	18.0	5.9	1.4	0.3	0.0	0.1	0.3	0.0	0.0	99.2	3.1
38	Эрлез	Голубой	76.2	<1	13.4	4.5	2.2	0.3	0.0	0.1	0.5	0.5	0.0	97.6	3.0
40	Эрлез	Синий	76.1	<1	13.5	2.8	3.4	0.2	0.0	0.1	0.5	0.2	0.1	96.8	4.8
43	Плоское стекло	Голубой	73.9	<1	16.4	4.6	3.0	0.3	0.0	0.0	0.3	0.2	0.1	98.8	3.6
45	Плоское стекло	Голубой	75.6	<1	14.3	3.2	3.8	0.3	0.0	0.0	0.3	0.2	0.0	97.8	4.4
46	Плоское стекло	Бледно-голубой	77.4	<1	13.4	1.8	3.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	96.0	7.4
47	Плоское стекло	Голубой	75.8	<1	15.3	3.6	3.8	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.1	98.8	4.3
48	Эрлез	Синий	75.6	<1	15.1	3.2	3.0	0.2	0.0	0.1	0.5	0.3	0.1	98.2	4.7
50	Эрлез	Голубой	75.9	<1	16.9	4.6	2.0	0.4	0.0	0.0	0.4	0.2	0.0	100.5	3.7
51	Литое стекло	Голубой	73.7	<1	20.0	6.0	2.3	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	102.6	3.3
53	Капля	Розовый	73.8	<1	17.6	7.9	1.8	0.0	0.2	0.5	0.3	0.0	0.0	102.1	2.2
И-01	Литое стекло	Б/ц	74.0	<1	18.6	5.6	2.3	0.3	0.0	0.2	0.2	0.0	0.1	101.3	3.3
И-03	Литое стекло	Б/ц	72.7	<1	19.2	6.6	2.6	0.2	0.0	0.3	0.3	0.2	0.1	102.3	2.9
И-04	Литое стекло	Бледно-синий	74.3	<1	15.4	7.5	1.7	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	99.4	2.1
И-09	Тянутая трубка	Голубой	72.3	<1	16.2	5.9	2.8	0.0	1.1	0.0	0.9	0.3	0.0	99.4	2.8
И-10	Литое стекло	Серый	69.8	<1	19.8	5.7	2.3	0.2	0.0	1.2	0.4	0.3	0.0	99.7	3.4
И-11	Фрагмент штофа	Бледно-голубой	76.5	<1	16.6	6.2	1.6	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	101.4	2.7
И-19	Фрагмент штофа	Голубой	74.0	<1	16.4	6.8	3.6	0.0	0.8	0.2	0.3	0.0	0.0	102.0	2.4
И-20	Литое стекло	Б/ц	72.4	<1	19.0	6.6	2.6	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	101.3	2.9
И-21	Литое стекло.	Б/ц	74.1	<1	13.7	6.3	4.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2	0.0	98.5	2.2
И-22	Горло штофа	Ярко-синий	75.0	<1	14.0	3.9	2.3	0.0	0.1	0.1	0.6	0.2	0.1	96.2	3.6
И-27	Горло сосуда	Бирюзовый	75.4	<1	14.5	2.8	2.8	0.0	0.5	0.1	0.2	0.2	0.1	96.6	5.3
И-28	Ножка бокала	Бирюзовый	75.5	<1	13.8	3.9	3.5	0.1	0.3	0.2	0.4	0.3	0.1	97.9	3.5
И-29	Поддон бокала	Бирюзовый	76.4	<1	12.6	3.9	3.0	0.1	0.2	0.1	0.4	0.3	0.1	96.9	3.3
И-34	Основание бутылки	Б/ц	74.6	<1	14.7	5.6	2.4	0.0	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	97.8	2.6

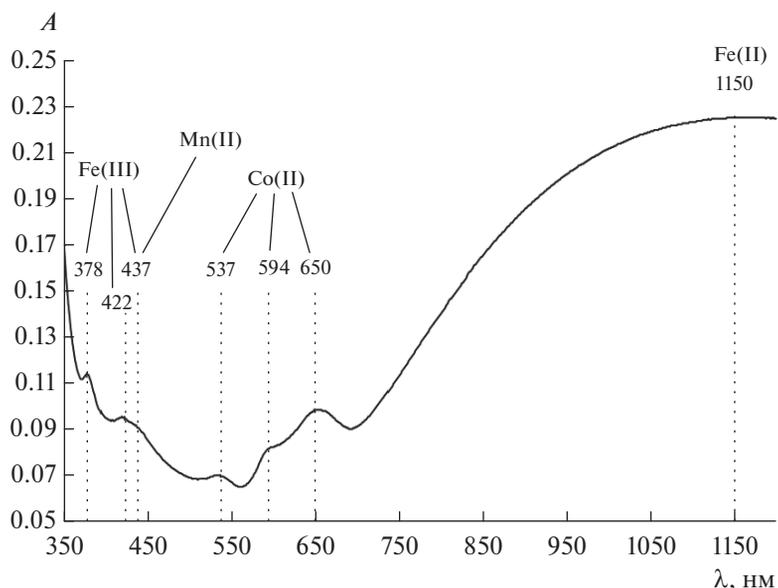


Рис. 2. Оптический спектр поглощения образца № 21.

известны. Можно предположить, что часть кальция попадала в стекло вместе с кварцевым песком. Так, песок карьера на реке Коваша (Ломоносовский район Ленинградской области) содержит 54–68%  $\text{SiO}_2$ , 10–13.8% гранита, 7–8% полевого шпата, 6–8%  $\text{CaCO}_3$  и 1.2–2% кремнистых пород. Известно, что при содержании  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в стекле менее 1% он служит наряду с оксидами мышьяка и марганца для обесцвечивания стекла благодаря восстановлению железа(III) до железа(II) [32, 33]. Выше указано, что многие стекла первой группы помимо сурьмы содержат еще и марганец. Введение сурьмы исключительно в шихту для оконного и зеркального стекол свидетельствует об иной цели ее использования – осветления стекломассы, т.е. удаления из нее пузырьков газов. Именно с такой целью оксид сурьмы применяют и в современном

стеклоделии [34]. Присутствующие в стекле газовые включения значительно ухудшают качество толстого листового стекла (“цесарской зеркальной материи”), получаемого отливкой стекломассы на металлическую плиту. Такие “чугунные доски” известны нам по заводам, принадлежавшим Меньшикову [26]. Можно предположить, что стекла данной группы редко использовали для выработки изделий. Возможно, это связано с тем, что сурьма (“антимоний”) не имела в достаточном количестве. В Приходно-расходной книге Жабинских стеклянных заводов [26] “антимоний” вообще не упоминается. Повидимому, не использовали его и на Ямбургских заводах. В упомянутой описи среди материалов указан “мышьяк” (белый мышьяк, т.е. оксид мышьяка), который не обнаружен нами в стеклах,

Таблица 2. Составы стекол 2 группы

Образец	Описание	Цвет	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	Сумма	$\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$
25	Литое стекло	Бирюзовый	81.6	<1	6.1	7.1	2.4	0.0	1.3	0.3	0.4	0.0	0.1	99.4	0.9
26	Литое стекло	Бирюзовый	82.7	5.0	4.0	3.8	3.1	0.0	0.0	0.0	0.6	0.1	0.1	99.5	1.1
44	Фрагмент диска*	Светло-зеленый	73.7	5.0	5.5	9.2	3.8	0.0	0.1	0.4	0.9	0.5	0.1	99.2	0.6
62	Фритта	Белый	77.1	<1	11.0	7.3	3.6	0.1	0.2	0.2	0.3	0.0	0.1	99.9	1.5
И-05	Фрагмент диска*	Бирюзовый	79.1	6.0	8.3	3.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4	0	99.0	2.8
И-06	Фрагмент штофа	Светло-зеленый	72.4	<1	10.8	8.9	4.2	0.0	1.6	0.6	0.5	0.6	0	99.7	1.2
И-31	Тяннутая нить	Б/ц	82.5	4.0	5.4	4.1	2.9	0.2	0.0	0.2	0.2	0	0.1	99.6	1.3

\* Стекло, выдудое лунным способом (“оконишный круг”).

найденных на Лаве. Исключение составляет донце круглой бутылки (№ И-34) из бесцветного стекла, в котором отсутствует сурьма, но содержится 0.6%  $As_2O_3$ . Первое известное нам упоминание “антимония” в русских письменных источниках по стекловарению относится к 1755 г., когда он был указан И.И. Ползуновым в Записке о стекловарении на Барнаульском стекольном заводе [23].

К стеклам первой группы могут быть отнесены и единичные изделия — нижние части штофов, полученные выдуванием в форму. Интересно, что для их производства использовали стекло, хотя и близкое по составу к стеклам первой группы, но не содержащее сурьмы.

Количество кобальта в стеклах 1 группы оказалось ниже предела обнаружения методом РФА и по нашим оценкам, исходя из заметной глазу бледно-голубой окраски, составляет примерно 2–3 ppm. Возникает вопрос о способе введения в зеркальное стекло столь небольших количеств кобальта. При введении его в форме оксида  $CoO$  его потребовалось бы всего 0.2 г на горшок, содержащий 200 кг стекла. Такой аптекарской точности вряд ли можно было достичь в заводских условиях. В описи материалов Жабинского завода [26] кобальт не упоминается, однако рядом с “марганесом”, т.е. пиролюзитом, приведен “маргозит”, т.е. минерал марказит, представляющий собой соединение железа с серой. Его использование в стекловарении на первый взгляд кажется странным. В древности пирит и марказит использовали для высекания огня. Сведениями о применении марказита для этих целей в XVIII веке мы не располагаем. Задача ввести в стекло для зеркал железо и серу перед технологами никогда не стояла, они испокон веков решали обратную задачу — избавиться от этих нежелательных элементов. Марказит интересен тем, что в качестве примеси часто содержит до 6600 ppm кобальта [35] или даже до 3–4% [36]. Для создания концентрации 2 ppm кобальта в стекле в горшок для варки 200 кг стекла надо ввести 200 г марказита, содержащего 0.2% (2000 ppm)  $Co$ . Отвесить указанное количество не представляет труда. Одновременно в стекло попадет примерно 100 г железа, что соответствует увеличению количества  $Fe_2O_3$  в стекле всего на 0.07%. Такая добавка железа не будет заметна на фоне его поступления в стекло из иных источников при составлении стеклянной материи — песка и золы.

Другими примесями в марказите [35, 36] могут быть свинец (до 1.2%) и мышьяк (до 8%), а также сурьма (до 660 ppm), количество которой в этом минерале при использовании его как источника кобальта оказывается во много раз ниже, чем обнаруженные количества сурьмы в стеклах 1 группы. Стекла первой группы соответствуют по составу рецептам кварцевой и песчаной материи в за-

писке Ползунова (“Поташу — 3 пуда, песку — 3 пуда 10 фунтов, антимонии — 46 золотников” или “Поташу — 3 пуда, кварцу — 3 пуда 10 фунтов, антимонии — 46 золотников” [23]). В некоторых образцах 1 группы содержатся небольшие добавки оксида свинца (0.1–1.1%  $PbO$ ). В польском “белом” стекле XVIII века по данным [27, табл. 6] может содержаться до 1.5%  $PbO$ .

Среди находок на месте лавинских заводов практически не встречаются цветные стекла, окраска которых создана намеренным введением красителей. Так, при использовании марганца для обесцвечивания ни одного стекла, окрашенного марганцем в фиолетовый цвет, не найдено. Все это свидетельствует об отсутствии интереса к цветному стеклу при создании высокохудожественных изделий. Исключение составляют синие кобальтовые стекла, представленные единичными находками эрклеза и фрагмента горла штофа (№ И-22) интенсивно синего цвета, также относящегося по составу к первой группе. Кобальтовое стекло упоминается и в цитируемой Н.А. Ашариной описи Жабинских заводов 1717 г. [16, С. 312]. Некоторые предметы из музейных коллекций: чайник (Государственный Русский музей, 1730-е гг., инв. ст43) и кубок (Государственный музей керамики “Кусково”, 1740–1750-е гг., инв. ст2974) по оттенку стекла голубого цвета визуально соответствуют некоторым лавинским стеклам первой и второй групп. Источником кобальта в этом случае служит не марказит, а, по-видимому, оксид, полученный прокаливанием смальтита  $[Co, Ni]As_{2-3}$ , о чем свидетельствует присутствие в нем мышьяка (0.1%  $As_2O_3$ ) [37], не обнаруженного в других лавинских стеклах. Это соответствует изученным ранее усть-рудницким смальтам 1750–1760-х гг. [38, 39], в которых содержание кобальта коррелирует с содержаниями никеля и мышьяка.

Отметим также относящиеся к 1 группе несколько образцов цветного стекла: окрашенные железом в желтый (№№ И-01 и 17, окраска вызвана хромофором  $Fe-S$ , пик при 410 нм) и даже в черный, в тонком слое в желто-коричневый цвет (№ И-03,  $Fe_2O_3$  0.8%).

Вторая группа представлена немногочисленными находками. Это остатки “оконишных кругов”, полученных лунным способом, и несколько осколков изделий (№№ И-02, И-06, И-08, И-15). В стеклах этой группы содержится от 4 до 11%  $K_2O$  (среднее 7.3%) и 3–9%  $CaO$  (среднее 6.2%). Отношение  $K_2O/CaO$  в большинстве описываемых стекол близко к единице, хотя колеблется от 0.6 до 2.8. При составлении материи мастер исходил из того, что изделия будут выдувать. Для этого лучше подходят более легкоплавкие и “длинные” стекла. Именно с этим мы связываем введение в них небольших количеств соды (содержание натрия оценено по методике [17]) и свинца (до 1.3%

Таблица 3. Составы стекол 3 группы

Образец	Описание	Цвет	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Сумма	K <sub>2</sub> O/ CaO
2	Фрагмент изделия	Желтый	59.7	<1	10.8	22.0	5.3	0.0	0.1	1.9	1.1	2.4	0.1	103.5	0.5
7	Фрагмент изделия	Черный	57.2	<1	11.6	24.8	3.8	0.0	0.0	1.8	3.7	0.5	0.2	103.5	0.5
14	Эрклез	Бледно-зеленый	70.3	<1	9.8	10.5	4.1	0.0	0.6	1.3	0.8	1.2	0.1	98.6	0.9
15	Обрезок стекла	Зеленый	70.1	<1	8.7	15.0	4.7	0.0	0.3	0.6	2.1	0.5	0.1	102.1	0.6
16	Литое стекло	Зеленый	64.7	<1	8.7	20.4	4.5	0.0	0.4	1.4	1.3	1.8	0.1	103.3	0.4
18	Фрагмент изделия	Светло-зеленый	64.5	<1	7.8	19.9	5.0	0.0	1.4	1.5	0.9	1.8	0.1	102.9	0.4
20	Фрагмент изделия	Зеленый	68.1	<1	8.8	12.8	4.9	0.1	0.0	0.9	2.3	1.1	0.2	99.2	0.7
И-02	Нижняя часть стоп	Светло-зеленый	63.6	<1	10.6	13.9	3.8	0.0	0.4	1.6	0.7	1.4	0	96.1	0.8
И-07	Фрагмент штофа	Желто-оливковый	67.1	<1	9.3	17.9	4.4	0.0	0.8	1.2	0.7	1.1	0	102.6	0.5
И-08	Горло бутылки	Зеленый	65.9	<1	14.3	16.4	3.4	0.0	0.2	0.6	1.2	0.0	0	10.0	0.9
И-12	Тянущая лента	Зеленый	69.4	<1	5.9	17.5	4.0	0.0	0.1	0.6	1.4	0.9	0.3	100.1	0.3
И-13	Фрагмент изделия	Зеленый	72.4	<1	8.0	14.9	2.9	0.0	0.2	0.0	1.0	0.2	0.2	99.7	0.5
И-14	Фрагмент бутылки	Зеленый	68.5	<1	2.6	21.2	6.7	0.0	0.0	0.6	1.7	0.0	0.2	101.5	0.1
И-15	Фрагмент стопы	Светло-зеленый	70.1	<1	11.6	12.1	5.7	0.0	0.4	0.6	0.6	0.0	0	101.1	1.0
И-16	Фрагмент штофа	Светло-зеленый	66.5	<1	11.1	18.9	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	99.8	0.6
И-17	Фрагмент штофа	Зелено-оливковый	66.4	<1	8.1	18.3	5.5	0.1	1.1	1.4	0.8	0.9	0	102.7	0.4
И-18	Литое изделие	Желто-коричневый	65.9	<1	7.1	19.7	7.1	0.0	0.0	1.1	0.6	0.9	0	102.4	0.4
И-30	Горло бутылки	Зеленый	69.4	<1	7.2	12.5	6.9	0.0	0.0	0.9	1.3	0.6	0.2	99.0	0.6

Таблица 4. Составы стекол 4 группы

Образец	Описание	Цвет	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Сумма	K <sub>2</sub> O/ CaO
8	Слезка	Коричневый на просвет, голубой в отраженном свете	62.3	<1	12.1	8.4	16.1	0	0.0	1.0	2.1	0.4	0.9	103.4	1.4
55	Толстые нити	Белый, неоднородный, с коричневыми прожилками	64.0	<1	6.3	17.4	12.0	0	0.1	0.9	1.3	0.9	0.4	103.1	0.4
56	Толстые нити	Белый, коричнево-голубые нити, неоднородное	71.4	<1	8.0	10.4	7.9	0	0.0	0.6	1.3	0.7	0.3	100.8	0.8
И-23	Слезка	Опаловый, желтый на просвет, голубой в отраженном свете	75.9	<1	6.4	10.7	5.0	0	0	0.6	0.6	0.1	0.2	99.5	0.6
И-24	Слезка	Желтый на просвет, голубой в отраженном свете	78.9	<1	5.7	5.7	4.4	0	0	0.4	0.3	0	0.1	95.5	1
И-25	Фрагмент стекла	Слабо-опаловый, желто-коричневый на просвет, голубой в отраженном свете	69.9	5	5.7	7.9	10.3	0	0	0.3	1.2	0.2	0.3	100.8	0.7
И-35	Фрагмент тянутой нити	Слабо-опаловый, желтый на просвет, голубой в отраженном свете	70.7	<1	9.2	6.6	9.6	0	0.7	0.4	1.1	0	0.3	98.6	1.4

PbO). Березовая зола и выделяемый из нее поташ содержат всего около 0.2% Na<sub>2</sub>O, поэтому содержание натрия, оцениваемое нами по разности согласно методике [17], в них мало. Исключение составляют несколько изделий (№№ И-06, И-08, И-15, И-26), в которых содержание оксида натрия оценивается от 1 до 8%, т.е. можно предположить намеренное добавление соды. В приходно-расходной книге Жабинских заводов за 1730 г. в числе материалов указано значительное количество “суды”, т.е. соды. Введение небольшого количества соды, так же как и оксида свинца, допускалось при изготовлении “тафельной” материи, из которой выдуванием получали посуду. Эти добавки делали материю более “длинной”, что облегчало работу стеклодува. О введении небольших количеств PbO в стекла, предназначенные для выработки посуды, упомянуто и в книге [25, С. 61].

В некоторые стекла для “оконных кругов” (некоторые из них по содержанию K<sub>2</sub>O соответствуют образцам 1 группы) вводили кобальт для придания им слабого голубоватого оттенка. Стекла, не содержащие кобальта, имеют бледно-зеленый цвет (что соответствует их выработке из стекла, сваренного из плохо очищенного поташа). Такая же окраска, более интенсивная в толстом слое, характерна и для большинства изделий, отнесенных к этой группе.

Третья группа стекол представлена фрагментами изделий и эрклезом. Это стекла различных оттенков зеленого цвета, реже – коричневые и даже практически черные, называемые “черкасской материей”. Содержание в них K<sub>2</sub>O колеблется от 2.6 до 14.3% (среднее 9.0), а CaO от 10.5 до 24.8% (среднее 17.1). Отношение K<sub>2</sub>O/CaO составляет 0.1–1.0 (среднее 0.6), что соответствует “зольной материи” в записке Ползунова, которую приготавливали с использованием смеси поташа и березовой золы (“Поташу 2 пуда 20 фунтов, золы березовой 1 пуд 10 фунтов, песку – 3 пуда 30 фунтов. Итого – 7 пудов 20 фунтов” [23]). В отличие от других групп, в них наблюдается корреляция между содержаниями железа и марганца (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO составляет 0.6–1.0) и в отношении K<sub>2</sub>O/MnO, которое можно аппроксимировать прямой. Все это говорит о том, что содержащийся в стеклах этой группы марганец попадал в них вместе с растительным флюсом, а не вводился направленно. В стеклах 1 и 2 групп такие закономерности не прослеживаются, что доказывает направленное введение оксида марганца в шихту в качестве добавки. Высокое содержание оксида кальция в стеклах третьей группы позволяет предположить использование дешевого сырья, а именно нелигированного поташа, содержащего значительную примесь карбоната кальция. Об этом свидетельствует и повышенное

содержание оксида фосфора (0.5–2.5%) по сравнению со стеклами других групп.

Отдельную группу (группа 4) находок представляют собой каплевидные “слезки” и беспорядочно сплавленные нити (№№ 8, 55, 56, И-23, И-24, И-25, И-35), образованные из вязкой стеклоподобной, глушеной, но неоднородной по цвету и прозрачности массы, визуально напоминающей частично наведенное цинк-сульфидное силикатное стекло. Они состоят из поташно-известкового стекла с повышенным содержанием оксида алюминия (8–10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), возможно, случайно попавшего в стекломассу или намеренно введенного в нее в виде глины. Некоторые стекла получены из золы, другие – из поташа, т.е. могут быть отнесены к 3 и 2 группам. Ввиду повышенного содержания алюминия стекломасса стала более вязкой и тугоплавкой, перемешать ее было невозможно (этим вызвана неоднородность стекла, хорошо заметная невооруженным глазом). По причине высокой вязкости эти стекла не удалось выработать в изделия, их можно было только вытянуть из печи, отсюда и витиеватая форма находок. Благодаря высокому содержанию оксида алюминия обсуждаемые стекла заглушены, они рассеивают свет (“В некоторых случаях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде чистой глины вводится в стекло с целью уничтожения прозрачности его” [40, С. 28]). Образцы № 08 и № 56 содержат марганец и, судя по их окраске, небольшое количество кобальта, как и в некоторых других стеклах группы 2. Сурьмы в них нет. Можно предположить, что данные образцы представляют собой шквары, т.е. стеклянную массу, вытекающую из трещин горшков [25, С. 61]. Наряду со стеклобоем, ее добавляли в шихту при варке стекла. Благодаря высокому содержанию оксида алюминия образцы стекол данной группы близки по составу раннему севрскому фарфору (72–78% SiO<sub>2</sub>, 11–17% CaO, 5–8% R<sub>2</sub>O, R = Na, K [41, С. 79]), что не исключает использование их для пластического формования мелких изделий в глиняных формах. К этой же группе образцов относятся и небольшие вытянутые капли с различной степенью заглушенности, некоторые из которых, благодаря релеевскому рассеянию, имеют разную окраску в проходящем (желтоватая) и отраженном (голубоватая) свете. Еще один известный по записке И.И. Ползунова вид стеклянной материи – “хрустальная материя” – представлен находкой одного образца кобальтового стекла, содержащего 23% PbO. Свинцовые стекла, производимые на Лаве и Назье, будут рассмотрены в наших следующих публикациях.

Проведенное нами изучение фрагментов стекол и изделий, найденных на месте их производства, позволяет не только охарактеризовать продукцию Лавинских заводов, но и открывает воз-

возможность выявить предметы лавинского стекла в музейных собраниях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henderson J.* Ancient Glass. An Interdisciplinary Approach. Cambridge: Cambridge university press, 2013. 433 p.
2. *Henderson J.* Tradition and experiment in first millennium A.D. Glass production the emergence of early islamic glass technology in late antiquity // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. № 8. P. 594. <https://doi.org/10.1021/ar0002020>
3. *De Raedt I., Janssens K., Veeckman J., Vincze L., Veckmans B., Jeffries T.E.* Trace analysis for distinguishing between Venetian and Fac\_on-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 1012. <https://doi.org/10.1039/B102597J>
4. *Галибин В.А.* Состав стекла как археологический источник. СПб: Петербургское востоковедение, 2001. 216 с.
5. *Janssens K.* Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass 1. Hoboken: John Wiley and Sons, Ltd., 2013. P. 746. <https://doi.org/10.1002/9781118314234.ch31>
6. *Mirti P., Pace M., Negro Ponzi M., Aceto M.* ICP–MS analysis of glass fragments of parthian and sasanian epoch from Seleucia and Veh Ardašir (central Iraq) // *Archaeometry.* 2008. V. 50. № 3. P. 429. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00344.x>
7. *Mirti P., Pace M., Malandrino M., Negro Ponzi M.* Sasanian glass from Veh Ardašir: new evidences by ICP–MS analysis // *J. Archaeol. Sci.* 2009. V. 36. № 4 P. 1061. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.12.008>
8. *Gulmini M., Pace M., Ivaldi G., Negro Ponzi M., Mirti P.* Morphological and chemical characterization of weathering products on buried Sasanian glass from central Iraq // *J. Non-Cryst. Solids.* 2009. V. 355. № 31–33. P. 1613. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.056>
9. *Егорьков А.Н.* К вопросу использования кобальта в производстве древнерусского свинцового стекла // *Записки института материальной культуры РАН.* 2020. № 23. С. 144. <https://doi.org/10.31600/2310-6557-2020-23-144-152>
10. *Colomban Ph.* Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses // *Appl. Phys. A.* 2004. V. 79. P. 167. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2512-6>
11. *Ichikawa S., Matsumoto T., Nakamura T.* X-ray fluorescence determination using glass bead samples and synthetic calibration standards for reliable routine analyses of ancient pottery // *Anal. Methods.* 2016. V. 8. P. 4452. <https://doi.org/10.1039/C6AY01061J>
12. *Ichikawa S., Nakamura T.* Solid sample preparations and applications for X-ray fluorescence analysis / *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. Meyers R.A. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2016. P. 2188. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9562>
13. *Бахтияров А.В., Савельев С.К.* Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2014. С. 132.
14. *Дроздов А.А.* О производстве стекла на Лавинских заводах // *Исторический журнал: научные исследования.* 2020. № 6. С. 159. (*Drozдов A.* Glass production on the Lava factories // *History Magazine: Researches.* 2020. № 6. P. 159.) <https://doi.org/10.7256/2454-0609.2020.6.34227>
15. *Цейтлин М.А.* Казенные (императорские) “стеклянный” и зеркальный заводы в Санкт-Петербурге / *Сборник научных трудов Ленинградского финансово-экономического института.* № 5. Л., 1948. С. 145.
16. *Ашарина Н.А.* Русское стекло XVII–начала XX в. М.: Галарт, 1998. С. 312
17. *Дроздов А.А., Андреев М.Н., Бычков Е.Д., Ратников Д.С.* Определение состава исторических стекол с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2020. Т. 86. № 11. С. 13. (*Drozдов A.A., Andreev M. N., Bychkov E.D., Ratinikov D.S.* Determination of the elemental composition of historical glasses using a portable X-ray fluorescence analyzer // *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials.* 2020. V. 86. № 11. P. 13.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-11-13-19>
18. *Čílová Z., Woitsch J.* Potash – A key raw material of glass batch for Bohemian glasses from 14th–17th centuries? // *J. Archaeol. Sci.* 2012. V. 39. P. 371. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.09.023>
19. *Cox G.A., Pollard A.M.* X-ray fluorescence analysis of ancient glass: The importance of sample preparation // *Archaeometry.* 1977. V. 19. № 1. P. 45.
20. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
21. *Keppler H.* Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses // *American Mineralogist.* 1992. V. 77. P. 62.
22. *Андреев, М.Н.* Влияние микро- и макрокомпонентов на окраску силикатных стекол. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020. 179 с.
23. Государственный архив Алтайского края (ГААК), ф.1, оп. 1, дело 193, листы 61–66.
24. *Paynter S.* Clarity and brilliance: antimony in colourless natron glass explored using Roman glass found in Britain // *Archeol. Anthropol. Sci.* 2019. V. 11. P. 1533. <https://doi.org/10.1007/s12520-017-0591-5>
25. *Стеклозное производство* / Под ред. Менделеева Д.И. СПб: Издание товарищества “Общественная польза”, 1864. 374 с.
26. Приходно-расходная книга Жабинских заводов. Опись №51. дело № 1713. С. 197 / 150 лет Никольско-Бахметевского хрустального завода князя А.Д. Оболенского: описание истории завода и краткий очерк о развитии стекольного дела в России. СПб: Издание постоянного бюро съездов стеклозаводчиков, 1914. 258 с.
27. *Kunicki-Goldfinger J.J., Kierzek J., Małozewska-Bućko B., Dzierżanowski P.* Szkło naczyniowe z Huty Kryształowej

- pod Lubaczowem na tle szkła okresu baroku w Europie Środkowej: Technologia, atrybucja, datowanie // Raporty IChTJ. Seria B. 2018. № 3. P. 59.
28. Курлович П.С., Чубур А.А., Гурьянов В.Н., Кузнецов С.В., Лукаша Е.И. Итальянская гута и ее место в истории гутного промысла Восточной Европы (предварительные результаты комплексного исследования) // Ежегодник НИИ фундаментальных и прикладных исследований Брянского государственного университета. 2017. Т. 1. № 9. С. 95.
29. Fornacelli C., Ceglia A., Bracci S., Vilarigues M. The role of different network modifying cations on the speciation of the  $\text{Co}^{2+}$  complex in silicates and implication in the investigation of historical glasses // *Apetrochim. Acta Part A*. 2018. V. 188. P. 507. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.031>
30. Brems D., Degryse P. Trace element analysis in provenancing roman glass-making // *Archaeometry*. 2014. V. 56. Suppl. 1. P. 116. <https://doi.org/10.1111/arc.m.12063>
31. Freestone I.C., Stapleton C.P. Composition, technology and production of coloured glasses from Roman world, In: *Glass of the Roman World*. Oxford: Oxbow Books, 2015. P. 61.
32. Schreurs, J.W.H., Brill R. Iron and sulfur related colors in ancient glasses // *Archeometry*. 1984. V. 26. № 2. P. 199. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1984.tb00334.x>
33. Chen T.Y., Rautiyal P., Vashnav S., Gupta G., Schlegel H., Dawson R.J., Evans A.W., Kamali S., Johnson J.A., Johnson C.E., Bingham P.A. Composition-structure-property effects of antimony in soda-lime-silica glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. V. 544. P. 120184. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120184>
34. Singkiburin N., Srisittipokakun N., Keawkhao J. Effect of antimony(III) oxide on reduction of bubbles from glass melting process // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1428. P. 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1428/1/012030>
35. Duchesne J.C., Rouhart C., Schoumacher C., Dillen H. Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian lead-zinc vein deposits // *Mineralium Deposita*. 1983. V. 18. P. 303. <https://doi.org/10.1007/BF00206481>
36. Ixer R.A., Stanley C.J., Vaughan D.J. Cobalt-, nickel-, and iron-bearing sulpharsenides from the North of England // *Mineralogical Magazine*. 1979. V. 43. P. 389. <https://doi.org/10.1180/minmag.1979.043.327.11>
37. Gratuze B., Soulier I., Barrandon J.-N., Foy D. The origin of cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries / *Trade and Discovery: The Scientific Study of Artefacts from Post-medieval Europe and beyond* / Eds. Hook D.R., Gaimster D.R.M., London: British Museum Press, 1995. P. 326.
38. Андреев М.Н., Дроздов А.А., Краснобров В.Д. Комплексное исследование состав и микроструктуры исторических стекол // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2: Химия*. 2019. Т. 60. № 6. С. 435–446.
39. Дроздов А.А., Долженко В.Д., Андреев М.Н., Лунин В.В. Технология производства смальтовых стекол на Усть-рудицкой фабрике М.В. Ломоносова // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 8: История*. 2019. № 5. С. 140–158.
40. Петухов С.П. Стеклоделие: Руководство для производства: бутылочного, листового, зеркального, посудного и прочаго стекла, с приложением теоретических данных и заводской практики. Санкт-Петербург: К.Л. Риккер, 1898. С. 316.
41. Лукич Г.Е. Конструирование художественных изделий из керамики. М.: Высшая школа, 1979. С. 184.