

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Действительный член АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ и М. В. ФЕХНЕР

**ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РУССКИХ СТЕКОЛ
XI—XIII ВЕКОВ**

При археологических раскопках русских городищ и курганов XI—XIII вв. встречаются три вида стеклянных изделий: браслеты, бусы и бокалы (1). Химическое и микроскопическое изучение русского браслета XII в., найденного при раскопках деревянных построек в Замковой горе в Гродно, было описано одним из нас несколько лет назад (2). В настоящей статье изложены результаты химического исследования бус и бокалов русского изготовления XI—XIII вв.

Бусы относятся к числу весьма распространенных женских украшений древней Руси. Изготовленные из янтаря, из природных минералов, из цветного стекла, а также из бесцветного стекла, с блестящей металлической прокладкой, они встречаются в значительном количестве при археологических раскопках в Киеве, Новгороде, Старой Рязани, Ладоге, Белоозере, Москве и других древнерусских городах. Повсеместны и обычны находки бус и в деревенских курганах XI—XIII вв. Так например, из 176 женских погребений, раскопанных в Минской обл., в 145 были найдены различные бусы; из 124 женских погребений, исследованных в Калужской обл., 93 содержали бусы; из 33 таких же погребений Калининской обл., инвентарь которых хранится в Государственном историческом музее (в Москве), в 20 встречены бусы.

В те времена бусы входили не только в состав ожерелий, содержащих иногда несколько десятков разнообразных по форме и материалу бусин, но, повидимому, использовались нередко и в качестве пуговиц.

Необходимо отметить, что в древнерусских курганах стеклянные бусы численно преобладают над другими группами бус. В Калужской обл., например, стеклянные бусы составляют 67% от общего числа найденных бус, в Минской 83%, в Ярославской 88%, а в Калининской 89%.

Долгое время считали, что бусы из стекла не представляют собой продукта отечественного производства, а являются одним из предметов ввоза с Востока. Однако массовые повсеместные находки стеклянных бус в деревенских курганах XI—XIII вв. и в культурных слоях древнерусских городов делают это предположение несостоятельным и заставляют, напротив, признать, что в древней Руси существовало собственное производство стеклянных бус, тем более что техника изготовления разноцветного стекла была тогда известна, как это доказано раскопками в Киеве, Костроме, Колодыжином и на Райковецком городище (3-6).

Производство бус из цветных стекол находилось, повидимому, в ряде городских центров Руси, откуда они широко проникали в деревню; с установлением местных особенностей стеклянных бус это предположение получит новое доказательство. Конечно, не исключается также, что частично некоторые виды бус могли быть привозимы из-за пределов Руси.

При разрешении вопроса о месте изготовления стеклянных бус большое значение имеет их физико-химическое изучение. Оно дает представле-

ние об их составах, о сырьевых материалах, потребных для изготовления бус, о красителях для получения цветных стекол, а также о технологии производства их.

В табл. 1 даны результаты химического анализа четырех образцов цветных бус, найденных в курганах Калининской обл. XI—XIII вв.

Таблица 1

Химические анализы образцов русского стекла XI—XIII вв.
(аналитик Э. П. Бильтюкова)

Компоненты	Бусы				№ 22 Бокал, прозрач- ный, бесцвет- ный
	№ 21 печеночно- красная непро- зрачная	№ 23 светложелтая прозрачная	№ 24 голубовато- зеленая про- зрачная	№ 25 темнофиолето- вая прозрачная	
SiO ₂	33,68	57,49	52,90	56,12	58,05
TiO ₂	}	1,72	0,80	0,90	0,99
Al ₂ O ₃					
Fe ₂ O ₃					
CaO	1,64	0,24	0,38	0,31	0,55
PbO	0,25	0,71	1,24	0,42	18,57
MgO	60,36	24,67	25,51	23,27	нет
CuO	0,13	0,20	0,05	0,16	3,33
Cu ₂ O	нет	—	2,15	нет	нет
Sb ₂ O ₃	0,63	нет	нет	нет	нет
CoO	нет	следы	следы	"	"
Mn ₂ O ₃	"	—	0,04	"	"
P ₂ O ₅	"	нет	—	1,96	MnO=0,74
SO ₃	"	нет	нет	следы	4,41
K ₂ O	0,37	0,86	1,11	0,53	0,33
Na ₂ O	0,51	14,73	14,48	14,44	13,35
Σ	0,73	0,18	1,02	0,93	0,20
	100,02	99,88	99,78	99,13	100,31

Образец № 21. Бусина призматической формы, вытянутая, из непрозрачного печеночно-красного стекла, длиной около 1,2 см. Бусы из такого стекла условно называются в археологии «пастовыми».

Образец № 23. Бусина шарообразной формы, рубчатая, диаметром 1,3 см, прозрачная, светложелтого цвета.

Образец № 24. Бусина состоит из двух соединенных вместе кольцевидных бусин, так называемая «двойная», имеет диаметр 0,6—0,9 см. Цвет ее голубовато-зеленый. Стекло прозрачное.

Образец № 25. Бусина неправильной округлой формы диаметром 1,1 см, темнофиолетового цвета, прозрачная.

Кроме исследования бус, был произведен химический анализ осколка стеклянного бокала XI—XIII вв. из раскопок Б. А. Рыбакова в Вышгороде (около Киева). Б. А. Рыбаков пишет, что при его раскопках в указанном месте в 1935 г. им было найдено около сотни днищ от таких бокалов; в больших количествах они были также обнаружены в Киеве и других южных городах (7, 8). Осколок бокала в тонком слое бесцветный, в толще — в торец — слегка желтоватый. Результаты анализа стеклянного бокала даны в табл. 1, образец № 22.

Сопоставляя анализы пяти стекол, приведенные в табл. 1, можно отнести их по составу к трем группам. Печеночно-красная непрозрачная буса изготовлена из многосвинцового силикатного стекла, основная масса которого соответствует примерно составу $\text{IPbO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Сумма окиси свинца и кремнезема равняется 94,04%, остальные компоненты имеют подчиненное значение. Окраска стекла зависит прежде всего от закиси меди (Cu_2O) и затем от окиси железа (Fe_2O_3). Непрозрачность стекла можно объяснить тем, что закись меди находится в состоянии ликвиции в стеклянном расплаве в виде мельчайших капель, вызывающих окраску в отраженном свете (9, 10). Для изготовления этого стекла были использова-

ны кварцевый песок и окись свинца. Для окраски были введены дополнительно в небольших количествах соединения меди и железа. Остальные компоненты (Al_2O_3 ; TiO_2 ; CaO ; MgO ; Na_2O ; K_2O ; SO_3) вошли в состав стекла за счет примесей, находившихся в основных сырьевых материалах.

Бокал изготовлен из калиево-известкового силикатного стекла. Для варки его были использованы кварцевый песок и зола растений или древесных пород. Последняя, как известно, имеет значительные количества окиси кальция, окиси калия и окиси магния, а также некоторое содержание пентоксида фосфора, окиси марганца, серного ангидрида и других компонентов (11). Так как количество пентоксида фосфора в стеклянном бокале достигает 4,41%, то можно допустить, что в состав шихты, помимо песка и древесной золы, была введена в небольшом количестве также костяная зола.

Особый интерес представляют стекла, из которых изготовлены бусы №№ 23, 24 и 25. Они принадлежат по своему химическому составу к одной группе и относятся к калиево-свинцовым силикатным стеклам. Основная масса стекла этих бус соответствует примерно составу $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 5\text{SiO}_2$, лежащему в поле силиката 1:1:4 системы $\text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ (12). Сумма K_2O , PbO и SiO_2 равна в этих стеклах 92,89—96,89%. Ликвидус смеси компонентов, соответствующей анализам №№ 23, 24 и 25 лежит, вероятно, в пределах температур 750—800°. Это говорит о легкоплавкости стекол, из которых изготовлены светложелтая, голубовато-зеленая и темнофиолетовая бусы. Помимо кварцевого песка и окиси свинца, шихты этих стекол содержали поташ, без которого их нельзя было бы сварить. В данном случае исключалась возможность применения золы, так как вместе с последней было бы неизбежно введено в стекло значительное количество окиси кальция, что противоречит анализам.

Производство поташа принадлежало к старейшим и самобытным производствам, возникшим на Руси (13). П. М. Лукьянов относит его возникновение «по крайней мере к XV веку» (14). На основании нашего химического изучения бус нельзя не прийти к выводу, что производство поташа было известно на Руси уже в XI—XIII вв. Этот вывод вполне оправдывается и тем еще, что такой родственный промысел для поташного производства, как солеварение, возник на Руси, по П. М. Лукьянову, в XII в. (15).

Окраска светложелтой бусины (№ 23) зависит от железа, находящегося в стекле в форме окиси, и, вероятно, также от соединений серы, показанных в анализе в виде серного ангидрида (0,86%).

Специальных красителей при варке стекла для этой цели не вводили — окраска стекла получилась за счет примесей к основным сырьевым материалам, главным образом к песку. Наличие серного ангидрида в образцах №№ 23, 24 и 25 можно объяснить присутствием в поташе сульфата калия (а также отчасти сульфатов натрия и кальция), которые не прореагировали до конца с другими компонентами шихты из-за сравнительно невысокой температуры варки и отсутствия восстановителей в смеси. Голубовато-зеленый цвет бусины № 24 обязан присутствию в стекле дивалентной меди в сочетании с серным ангидридом (1,11%). Существовали ли на Руси разработки меди — сказать трудно. Для такой окраски нужны были сравнительно небольшие количества черной медной окалины или медного купороса, которыми, несомненно, располагали русские стеклоделы XI—XIII вв. Окись кобальта, придающая стеклу слабосиневатый оттенок, была импортным товаром и доставлялась в виде краски из Ирана. Известно, что красящие вещества являлись одним из предметов русского ввоза с Востока в XI—XIII вв. Темнофиолетовая бусина (№ 25) окрашена окисью марганца (1,96%), залежи которого разрабатывались на нижнем Днестре.

Сравнение анализов трех бус — светложелтой, голубовато-зеленой и темнофиолетовой, сходных по содержанию в них кремнезема и особенно окиси свинца и окиси калия, заставляет предполагать их происхождение из одного производственного центра.

Белорусский политехнический институт
им. И. В. Сталина
Минск
Государственный исторический музей
Москва

Поступило
11 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Рыбаков, Ремесло древней Руси, М., 1948, стр. 397—400.
² М. А. Безбородов, ДАН, 74, № 4, 789 (1950). ³ В. В. Хвойко, Древние обитатели Среднего Приднепровья, Киев, 1913. ⁴ М. Ф. Фехнер, Краткие сообщ. Инст. истории материальной культуры, в. 47, 101 (1952). ⁵ В. К. Гончаров, Вестн. АН УССР, № 6, 58 (1950). ⁶ В. К. Гончаров, Райковецкое городище, Киев, 1950, стр. 129—131. ⁷ Б. А. Рыбаков, Ремесло древней Руси, 1948, стр. 398. ⁸ Б. А. Рыбаков, История культуры древней Руси, I, гл. II, Ремесло, М.—Л., 1948, стр. 154—155. ⁹ М. А. Безбородов, В. В. Лапин, ДАН, 92, № 2, 389 (1953). ¹⁰ М. А. Безбородов, Камни и свили в стекле, М., 1953, стр. 154—156. ¹¹ Е. В. Цинзерлинг, Изв. Инст. археолог. технологии, в. 1, П., 1922, стр. 177—190. ¹² Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов, В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1949, стр. 167—169. ¹³ П. М. Лукьянов, Усп. хим., 16, в. 5, 636 (1947). ¹⁴ П. М. Лукьянов, История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века, 2, М.—Л., 1949, стр. 5, 7. ¹⁵ П. М. Лукьянов, там же, 1, М.—Л., 1948, стр. 32—33.