

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Действительный член АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА В ДРЕВНЕЙ РУСИ

В течение долгого времени в литературе удерживалось мнение, что самостоятельное производство стекла в России возникло лишь в XVII веке (¹⁻³). Находимые в больших количествах при археологических раскопках древнерусских городищ и курганов стеклянные изделия считались византийского происхождения. Археологические раскопки В. В. Хвойко, производившиеся им в 1907—1908 г. в Киеве, доказали существование там стеклоделательной мастерской в начале XI века (⁴). Они заставили отказаться от вышеуказанного ошибочного мнения и признать, что уже в Киевской Руси существовало самостоятельное производство стекла (⁵⁻⁷).

Археологические работы советских ученых, выполненные за последние годы, показали, что Киев был не единственной точкой древнерусского стеклоного производства и что изготовление стеклянных изделий велось в разных городах древней Руси. Раскопки в Костроме, производившиеся М. В. Фехнер в 1951 г., дают возможность говорить о существовании там до монголо-татарского нашествия мастерской стеклянных браслетов (⁸). В. К. Гончаров, занимавшийся в 1948—1950 гг. раскопками древнерусского города Колодыжина, обнаружил в детинце мастерскую стеклодела (⁹). Тот же исследователь пишет о существовании в домонгольское время стеклянного производства в Райковецком городище, а также в древнем русском городе Городске (¹⁰). А. Л. Монгайт высказывает вполне обоснованное предположение о существовании в XI—XIII вв. стеклянного производства в Старой Рязани (¹¹), а В. Л. Янин — в Новгороде (¹²). Дальнейшие археологические работы советских ученых, несомненно, увеличат этот перечень еще новыми названиями производственных центров древнерусского стеклоделия.

Следует признать, что одним из наиболее плодотворных и обещающих методов изучения технологии производства древнего стекла может являться химический анализ стеклянных изделий, найденных при раскопках. Химические исследования некоторых древнерусских стекол, предпринятые несколько лет назад, описаны были ранее (^{13, 14}). В табл. 1 сопоставлены результаты новых анализов образцов стекол древней Руси с выполненными прежде. В ней представлены анализы бокала, браслета, нескольких бус и нескольких мозаичных облицовочных плиток. Характеристики образцов №№ 1—6 были даны в последних цитированных статьях. Образец № 7 — прозрачная фиолетовая гладкая буса XI—XIII вв., из раскопок в Жиздринском районе Калужской обл. Под №№ 8—11 записаны анализы непрозрачных («глухих») облицовочных стеклянных плиток, из которых был сложен мозаичный ковер в центральной части пола Благовещенского собора в Чернигове, оконченного постройкой в 1186 г. и разрушенного Батыем в 1239 г. Черниговские плитки — из раскопок Б. А. Рыбакова в 1946—1947 гг. Образец № 12 — непрозрачное мозаичное стекло из Георгиевского собора в Новгороде; оно датируется 1119 г. Таким образом, табл. 1 дает представление о составе древнерусских стекол различного назначения.

Анализы образцов стекла, найденных при археологических раскопках в

Анализы древнерусских стекол

О р а з ц ы	Бусы XI—XIII вв.										Облицовочные плитки			
	Браслет из Гродно XII в.		Калининская обл.				Калужская обл.	Чернигов (1186 г.)			Новгород XII в.			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
													Бесцвет- ный	Фиолетов.
№№	Цвет													
SiO ₂	58,05	52,68	23,68	57,49	52,90	56,12	53,43	17,32	21,95	24,55	28,17	18,33		
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	6,12	3,01	5,90	0,81	5,00		
TiO ₂	0,01	1,85	1,72	0,80	0,90	0,99	1,07	0,50	0,49	0,14	0,61	0,08		
Al ₂ O ₃	0,77	0,22	1,64	0,24	0,38	0,31	0,71	0,14	0,14	0,08	0,42	0,10		
Fe ₂ O ₃	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	нет		
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05		
CaO	18,57	3,50	0,25	0,71	1,24	0,42	1,92	0,04	0,19	0,10	0,42	0,07		
MgO	3,33	3,24	0,43	0,20	0,05	0,16	0,97	сл.	сл.	сл.	0,11	0,07		
PbO	—	21,49	60,26	24,67	25,51	23,27	24,23	75,15	72,14	68,17	68,18	75,90		
CuO	—	—	—	—	2,15	—	—	0,14	1,97	—	—	—		
MnO	0,74	0,54	—	—	CoO	Mn ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	—		
SO ₃	0,33	—	—	—	0,04	1,96	1,19	—	—	—	—	нет		
P ₂ O ₅	4,41	—	—	0,86	1,41	0,53	0,57	сл.	—	—	—	—		
Cu ₂ O	—	—	0,63	—	—	—	—	—	—	—	0,55	—		
Na ₂ O	0,20	—	0,73	0,18	1,02	0,93	1,19	—	—	—	—	—		
K ₂ O	13,35	16,23	0,51	14,73	14,48	14,44	15,28	0,39	0,30	0,68	0,55	0,20		
Σ	100,31	99,75	100,02	99,88	99,78	99,13	99,85	99,80	100,19	99,62	99,82	99,78		

Примечание. Аналитики: Э. П. Бильтюкова (№№ 1, 3, 4, 5, 6 и 8); Е. В. Гастева (№№ 8, 9, 10, 11 и 12); Т. И. Лейзеров и Э. Г. Пит-ковская (№ 2); П. Вальчевская (№ 7).

Вышгороде, Чернигове, Новгороде, Гродно, Калининской и Калужской областях, показывают, что химический состав их различен в изделиях различного назначения. Уровень практических, производственных знаний, а также ремесленный опыт русских стеклоделов в XI—XIII вв. были уже настолько значительны, что позволяли им применять стекла разных типов по химическому составу, а также с различной вязкостью в зависимости от технологии выработки и формовки изделий и не ограничиваться каким-либо одним типом стекла по химическому составу.

В зависимости от назначения изделий и технологических приемов выработки изученные образцы стекла могут быть отнесены к трем видам: а) облицовочные плитки для декоративных работ — для мозаичной отделки зданий, б) бусы и браслеты, в) полые стеклянные изделия (бокалы).

Облицовочные плитки изготовлялись из непрозрачного («глухого») цветного стекла по способу литья из стеклянного расплава, имеющего малую вязкость при сравнительно низких температурах, которых можно было достичь в стекловаренных печах 6—8 веков назад. Отливка, очевидно, производилась в формы — металлические или керамические. Производство облицовочных мозаичных плиток велось из многосвинцовых кремнеземных бесщелочных стекол, химический состав которых отвечает формуле: $1,0\text{PbO} \cdot 1,0\text{SiO}_2$ — $1,0\text{PbO} \cdot 1,3\text{SiO}_2$. Непрозрачность и большая отражательная способность этих стекол, называемых также «смальтами», достигалась введением в их состав двуокиси олова (SnO_2). Красители придавали им тот или иной цвет.

Браслеты вырабатывались из стеклянных палочек, изготовлявшихся по способу вытягивания из размягченного стекла, имеющего рабочую вязкость ($\approx 10^8$ пуаз). В данном случае — для выработки при помощи вытягивания — требовалось стекло иного состава и с иной характеристикой вязкости (изменения вязкости по температуре), более «короткое» стекло, чем для литья.

Применение способа вытягивания при изготовлении браслетов доказывает наличие в стекле мелких пузырьков, имеющих эллиптическую и остроконечную форму и расположенных своей длинной осью в направлении вытягивания, что отмечалось уже и ранее ⁽¹³⁾. Из приведенных анализов видно, что древнерусские стеклоделы умели изготавливать для производства браслетов и бус калийно-свинцовые силикатные стекла, состав которых может быть приблизительно выражен формулой: $\text{IK}_2\text{O} \cdot \text{IPbO} \cdot 5\text{SiO}_2$. Интересно отметить попутно для сравнения, что современное трубочно радиоламповое стекло фабрики «Филипс» (Голландия, 1928 г.), вырабатываемое также вытягиванием, очень близко по химическому составу к этим древнерусским стеклам для бус и браслетов; состав его по анализу такой: 57,30% SiO_2 ; 5,02% Al_2O_3 ; 0,5% Fe_2O_3 ; 0,56% CaO ; 0,18% MgO ; 21,56% PbO ; 14,68% K_2O ; сумма 99,84% ⁽¹⁵⁾.

Формование браслета из стеклянной палочки производилось путем вторичного нагрева ее в печи и загибания вокруг круглой формы. Из таких же заранее заготовленных палочек изготавливались также и бусы, но формование их велось по способу прессования, возможно, с применением двузубых щипцов или литейных формочек.

Бокалы изготавливались по способу вытягивания. Для их производства применялось калийно-известковое силикатное стекло, с некоторым содержанием пятиоксида фосфора и окиси магния (анализ 1). Если не учитывать эти дополнительные компоненты, то состав указанного стекла соответствует формуле: $1,0\text{K}_2\text{O} \cdot 2,3\text{CaO} \cdot 6,8\text{SiO}_2$.

Особое положение занимает по своему химическому составу красное «печеночное» стекло, одинаково применявшееся для изготовления бус и облицовочных плиток (анализы 3 и 11). Оно отчасти примыкает к стеклам первого типа — многосвинцовым силикатным стеклам, однако и отличается от них практически отсутствием оловянных соединений. Создается впечатление, что древнерусские стеклоделы знали, что достаточно ввести

в состав стекла закись меди (Cu_2O), чтобы добиться одновременно и непрозрачности и красного цвета, не прибегая к помощи оловянных соединений. Состав этих стекол отвечает приблизительно молекулярным формулам: $1,0\text{PbO} \cdot 1,5\text{SiO}_2$ — $1,0\text{PbO} \cdot 2,0\text{SiO}_2$.

При сравнении анализов разных стекол обращает на себя внимание большое сходство их химических составов в образцах, найденных при раскопках в различных географических точках. Так например, сходны стекла из Чернигова (№ 8) и Новгорода (№ 12); красные «печеночные» стекла из Калининской обл. (№ 3) и Чернигова (№ 11); фиолетовые бусы и браслеты из Калининской обл. (№ 6), Калужской обл. (№ 7) и Гродно (№ 2). Эти наблюдения позволяют высказать догадку о том, что в древней Руси существовали два типа стеклоделательных мастерских: в одних варили стекло и вырабатывали его в виде различных изделий, а в других изготавливали изделия путем обработки полуфабрикатов в виде стеклянных палочек или стеклянного боя, доставлявшихся из мастерских первого типа.

Пользуюсь случаем выразить благодарность дирекции Всесоюзного научно-исследовательского института стекла, дирекции Государственного исторического музея и М. В. Фехнер за помощь при проведении настоящей работы.

Белорусский политехнический институт
им. И. В. Сталина
Минск

Поступило
6 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Чугунов, Исследование стекловаренного производства и современного состояния его в России, Казань, 1856. ² В. В. Шмидт, Обзор различных отраслей мануфактурных промышленности России, I, СПб, 1862. ³ С. П. Петухов, Стеклоделие, СПб, 1898. ⁴ В. В. Хвойко, Древние обитатели Среднего Приднепровья и их культура в доисторические времена, Киев, 1913. ⁵ Б. А. Рыбаков, Ремесло древней Руси, М., 1948. ⁶ М. А. Безбородов, М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов, М.—Л., 1948. ⁷ М. А. Безбородов, Стекло и керамика, № 1 (1949). ⁸ М. Б. Фехнер, Кратк. сообщ. Инст. истории материальной культуры АН СССР, в. 47, 101 (1952). ⁹ В. К. Гончаров, там же, в. 41, 49, (1951). ¹⁰ В. К. Гончаров, Райковецкое городище, Киев, 1950, стр. 129. ¹¹ А. Л. Монгайт, Раскопки Старой Рязани. «По следам древних культур. Древняя Русь», 1953, стр. 301. ¹² В. Л. Янин, Великий Новгород. «По следам древних культур. Древняя Русь», 1953, стр. 240. ¹³ М. А. Безбородов, ДАН, 74, № 4 (1950). ¹⁴ М. А. Безбородов, М. В. Фехнер, ДАН, 95, № 5 (1954). ¹⁵ М. А. Безбородов, С. И. Королев, Производство стеклянных трубок, М.—Л., 1932, стр. 8.