

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИХ, СЕМИРЕЧЕНСКИХ И СРЕДНЕАЗИАТСКИХ СТЕКОЛ

Определение химического состава стеклянных изделий имеет важное значение для главных и второстепенных элементов. Образцы взяты из трех историко-географических областей:

1. Южный Казахстан: оттарский оазис городище Отрар и Куйрук-тобе.
2. Юго-Восточное Семиречье: город Тараз.
3. Северо-Западное Семиречье: городища Талгар и Койлык.

Химический состав содержит в себе информацию, которая существенно дополняет сведения о технологии варки стекла и его производстве. Специфические особенности химического состава стекла заключаются в том, что в нем отражается состав исходного стеклообразующего сырья, технологических добавок, использованных для придания ему заданных свойств<sup>1</sup>.

Были проведены химические исследования южноказахстанских стекол из Отрара, Куйрук-тобе, юго-западного Семиречья Тараза и городов северо-восточного Семиречья: Талгара и Койлыка. Были взяты по 5–7 образцов с каждого городища.

Проведен количественный химический анализ, а также использован спектрографический

метод для определения микроэлементного состава. Поверхность многих образцов была покрыта слоем иризации и патины. Перед исследованием слой был снят. Методом спектрального анализа установлено присутствие почти во всех стеклах 9 микроэлементов: Ni – никеля, Co – кобальта, Cu – меди, Cr – хрома, V – ванадия, Mo – молибдена, Zr – циркония, Pb – свинца, Sr – стронция, Ba – бария.

Отметим, что барий и стронций в заметном количестве встречаются во всех среднеазиатских стеклах и щелочных глазурах. Постоянное их присутствие в стеклах разных регионов и возрастов является локальной особенностью всех среднеазиатских стекол<sup>2</sup>. Что касается южноказахстанских и семиреченских стекол по результатам спектрального анализа видно, что барий и стронций также присутствуют в образцах. Сравнение данных показало, что содержание этих элементов выше в стеклах из Отрара, Куйрук-тобе, Тараза, Талгара и Койлыка, чем средние составы среднеазиатских стекол.

Результаты спектрального анализа образцов (табл. 1).

Место нахождения	Cu	Pb	Ni	Co	V	Cr	Mo	Ba	Sr
1. Отрар	0,01	0,003	0,002	0,003	0,05	0,001	0,0001	0,01	0,05
2. Куйрук-тобе	0,01	0,003	0,003	0,003	0,075	0,002	0,00015	0,015	0,1
3. Тараз	0,01	0,0035	0,005	0,003	0,075	0,015	0,00015	0,015	0,07
4. Талгар	0,015	0,003	0,003	0,005	0,07	0,015	0,0001	0,01	0,1
5. Коялык	0,01	0,005	0,002	0,002	0,075	0,015	0,00015	0,01	0,075
6. Коялык	0,015	0,005	0,002	0,003	0,07	0,01	0,0001	0,035	0,07

Как видно из количественного анализа, шесть компонентов SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O составляют основную массу вещества во всех образцах, и по удельному весу занимают в среднем 94,8% в северо-восточном Семиречье и 98,11%, в южноказахстанских, 98,21% Тараз.

Остальные элементы присутствуют в малых количествах.

Химический тип определялся по набору составных частей, содержание которых превосходило 3%. Следовательно, исходя из стеклообразующей основы всех фрагментов, их можно

<sup>1</sup> Галибин В.А. Состав стекла как археологический источник. СПб., 2001. С. 261.

<sup>2</sup> Абдуразаков А.А., Безбородов М.А. Средневековые стекла Средней Азии. Изд-во «Фан» Узбекской ССР. Ташкент, 1966. С. 102-103.

относится к химическому типу,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ( $Na, K, Ca, Mg, Al, SiO_2$ ), к которому относится преобладающая часть исследованных средневековых стекол Средней Азии в домонгольский период.

Стекла из Тараза, Отрара, Куйрук-тобе по составу сходны как между собой, так и с другими среднеазиатскими стеклами. Наблюдается некоторое подобие составов стекол Тараза и Кулдор-тепе. Количественное содержание компонентов в них почти одинаковое<sup>3</sup>. Средние значения компонентов в стеклах Тараза ближе к таковым из Афрасиаба, от которых они немного отличаются повышенным содержанием окиси магния (6,41%) и пониженным содержанием окиси натрия  $Na_2O$  (13,62%).

Кроме главных и второстепенных окислов спектрографическим анализом установлено наличие следующих микроэлементов:  $Cu$  – медь,  $Pb$  – свинец,  $Ni$  – никель,  $Co$  – кобальт,  $V$  – ванадий,  $Cr$  – хром,  $Mo$  – молибден,  $Ba$  – барий,  $Sr$  – стронций. Свинец  $Pb$  присутствует во всех образцах, представляющих города южного Казах-

стана и Семиречья. Что касается среднеазиатских стекол, то свинец не наблюдается в составе стекол Новой Нисы, Афрасиаба и памятников Бухарского оазиса и Ферганы<sup>4</sup>.

Рассматривая особенности южно-казахстанских и семиреченских стекол по отношению к щелочным компонентам окиси натрия и окиси калия, видно, что они имеют разные показатели: наименьшее соотношение 2,79 для Тараза, Отрара и Куйрук-тобе. Койлыкские и талгарские имеют среднее соотношение 6:1. Для подавляющего большинства среднеазиатских стекол характерное соотношение  $Na_2O : K_2O$  в пределах 2,5:6,3.

Исследования показали, что состав стекол из южного Казахстана и Семиречья ближе к узгенским и андижанским стеклам, чем афрасиабским. Присутствие специфических для средней Азии микроэлементов бария и стронция указывает на их местное происхождение. Средние показатели микроэлементов бария и стронция в Южно-казахстанских и семиреченских городах несколько выше и может считаться показателем и доказательством местного производства.

Таблица 2. Результаты химического анализа проб

Городища	Содержание элементов, %						
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$	$K_2O$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$
Коялык	55,91	3,25	15,11	3,25	5,83	3,55	–
Коялык	53,07	3,15	12,44	3,00	6,28	2,88	–
Талгар	57,22	2,00	11,47	3,25	8,52	1,29	–
Талгар	58,40	3,68	11,60	3,00	7,62	0,97	–
Отрар	63,00	3,78	14,48	5,11	8,40	7,57	0,90
Куйрук-тобе	60,33	2,52	12,93	4,48	7,00	4,67	0,82
Тараз	61,74	2,96	13,62	4,88	7,95	6,41	0,65

Содержание  $SiO_2$  больше всего характерно для городов южного Казахстана. Средний показатель – 61,69%, в городах северо-восточного Семиречья средний показатель 56,14%.

Средние значения кремнезема в стеклах Средней Азии находятся в пределах 57,43–68,51%. По содержанию  $SiO_2$  близки к друг другу стекла Южного Казахстана и Южной Туркмении, Самарканда и Ферганы.

Суммарное количество окиси кремния и глинозема  $SiO_2, Al_2O_3$  южно-казахстанских составляет: 66,78 %, Северо-Восточного Семиречья 59,38%, Юго-Западного Семиречья 64,7%.

Суммарное содержание щелочных окислов  $K_2O, Na_2O$  южноказахстанских составляет: 18,5%, Северо-Восточного Семиречья 16,2%, Юго-Западного Семиречья 18,5%.

<sup>3</sup> Абдуразаков А.А., Безбородов М.А. Средневековые стекла Средней Азии. Изд-во «Фан» Узбекской ССР. Ташкент, 1966. С. 86.

<sup>4</sup> Абдуразаков А.А., Безбородов М.А. Средневековые стекла Средней Азии. Ташкент: Изд-во «Фан» Уз. ССР, 1966. С. 101, 102.

Таблица 3. Средние химические составы Средней Азии по историко-географическим областям (VIII–XIII вв.)

Оксид	Хорезм	Ташкентский оазис	Самарканд	Фергана	Южный Таджикистан	Бухарский оазис	Южный Казахстан
SiO <sub>2</sub>	68,44	59,67	63,07	63,50	67,47	59,22	61,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,95	4,72	2,85	4,20	1,48	4,75	2,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,18	1,22	0,90	1,18	0,83	1,00	0,65
CaO	6,76	8,02	7,83	6,73	7,52	8,18	7,95
MgO	4,84	4,77	4,38	4,74	4,85	5,64	6,41
SO <sub>3</sub>	0,17	0,25	0,63	–	0,06	0,39	0,34
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,71	0,71	1,04	0,56	1,00	0,58
K <sub>2</sub> O	3,94	3,99	4,07	2,35	2,42	4,41	4,88
Na <sub>2</sub> O	12,85	15,56	15,20	15,67	14,89	13,84	13,62
Сумма щелочей	16,79	19,55	19,27	18,02	17,31	18,25	18,50
Сумма кремнезема и глинозема	70,39	64,29	65,92	67,70	68,95	63,97	64,70

Как известно, скорость получения стеклообразного расплава без учета скорости растворения зерен песка в нем характеризуется функцией химического состава стекла  $\phi$ , определяемой по формуле М. Вольфа<sup>5</sup>. Расчет  $\phi$ , как функции отношения тугоплавких компонентов к легкоплавким для стекол, содержащих K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, производится по формуле:

$$\tau = \frac{AlO_3 + SiO_2}{NaO + KO_2}$$

По указанной формуле подсчитаны значения  $\phi$ . В результате подсчетов были определены следующие показатели:

Южно-казахстанских составляет Отрар, Куйрук-тобе	$\phi$ 3,8
Северо-восточного Семиречья Талгар, Коялык	$\phi$ 3,6
Юго-западного Семиречья Тараз	$\phi$ 3,49

Следовательно, для казахстанских стекол значения  $\phi$  находится в пределах 3,49–3,8, что относит их к группе «легкоплавких», так как данные значения не превышают 3,9 по классификации М. Вольфа.

Отметим также выявленную локальную особенность химического состава образцов из Талгара и Коялыка – пониженное содержание SiO<sub>2</sub>, не превышающее 55%.

По результатам химических анализов можно сделать следующие выводы. В силу отсутствия в ходе археологических раскопок обнаруженной технологической инфраструктуры (конструкции стеклоделательных печей, инструментов, форм), а также прямых исторических источников, напрямую указывающих на существование стекольного производства, методы спектрального и количественного анализа являются объективными средствами, доказывающими присутствие данного ремесла в рассматриваемых регионах.

Определен химический тип K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (Na, K, Ca, Mg, Al SiO<sub>2</sub>), к которому относится преобладающая часть исследованных среднеазиатских стекол.

Опыт древних стеклоделов позволял им подбирать растения, зола которых содержала щелочные K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и щелочно-земельные элементы CaO, MgO и при сравнительно небольшой температуре такая зола была способна образовывать с песком стеклообразное вещество. Образцы стекла показывают, что они относятся к группе «легкоплавких».

<sup>5</sup> Абдуразаков А.А., Безбородов М.А. Средневековые стекла Средней Азии. Ташкент: Изд-во «Фан» Уз. ССР, 1966. С. 121, 122.