

УДК 553.43 + 930.26

УВ'ЯЗКА ПРОДУКТОВ ДРЕВНЕГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С РУДНОЙ БАЗОЙ

Шубин Ю. П.

(Донбасский государственный технический университет,
г. Алчевск, Украина)

Встановлені закономірності перерозподілу хімічних елементів по продуктам металургійної переробки мідних руд на прикладі Картамиського прояву мідних руд. Досліджені кристалічні фази вихідних руд і продуктів металургійної переробки. Особливо важливим є дослідження реліктових мінеральних включень в мідеплавильних шлаках, котрі можуть вивести на конкретні родовища та прояви мідних руд. Процеси легування і змішування металів ускладнюють процеси прив'язки продуктів стародавнього металургійного переділу мідних руд до сировинної бази.

The laws of redistribution of chemical elements on metallurgical processing products of copper ores by example of Kartamysh display copper ores are established. The crystal phases of initial ores and products metallurgical processing are investigated. The study of residual of mineral inclusions in copper-smelting slags, which can deduce on concrete deposits and manifestation of copper ores, is of special importance. Processes of alloying and metal mixtures complicate binding products of ancient copper ore metallurgical processing to raw materials base.

Введение. В последнее время развивается новое направление в археологии – горная археология, включающая в себя изучение следов добычи, обогащения и металлургического передела руд, а также изучение процессов металлообработки путём изуче-

ния химического состава и строения металлических изделий. Одним из центральных вопросов стоящим при этом, является увязка древних металлов и шлаков с сырьевой базой. Решение этого вопроса имеет важное как археологическое, так и геологическое значение. Одними из показательных объектов горной археологии являются меднорудные объекты, которые разрабатывались в эпоху поздней бронзы (XVII-XVI века до н. э.) Юго-Восточного Приуралья (Каргалы, Оренбургская обл.) и Бахмутской котловины Донбасса.

Первоначально исследования артефактов из поселений и производственных зон на этих объектах сводились к изучению содержаний примесных химических элементов в медных рудах (первичных и окисленных), шлаках, штейнах и металлах методами полуколичественного спектрального анализа. При этом были осуществлены попытки установления источников минерального сырья, а также природы бронзообразующих примесей в древней бронзе, начаты металлографические исследования металла древних изделий из бронзы. В дальнейшем начал изучаться минеральный состав включений в шлаках, штейнах, металлах и выполняться на этой основе увязка к сырьевой базе. Параллельно с этим ведутся работы по экспериментальному моделированию древнего медеплавильного производства, сопровождающиеся изучением вещественного состава продуктов экспериментальных плавов, их увязки с исходным минеральным сырьём и сопоставлением с археологическими артефактами. Сопоставление применяемых для решения этих задач лабораторных методов исследования вещества и следовавших после этого выводов иногда свидетельствует о несоответствии первых вторым [1]. В то же время, полученный материал не всегда подвергается должному оцениванию и просто констатируется как факт. Поэтому необходимо разработать методику изучения археологических артефактов – свидетельств древней горно-металлургической деятельности для получения полноценной информации.

Методика исследований. Нами проведены микроскопические исследования медных руд и древних металлургических шлаков Картамыша в отражённом свете, выполнен рентгенодифракционный анализ медной руды (ВГУ) и основного сульфида меди

(институт геологии Коми НЦ УрО РАН, дифрактометр ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения, использовался β -фильтр). Медные руды ряда рудопроявлений меди Бахмутской котловины Донбасса (табл. 1) и продукты второй экспериментальной плавки 2007 года (5 проб) исследовались в Дунайвароше (Венгрия, аналитик Ева Дэнес) при помощи рентгеноспектрального анализа (спектрометр ARL 8410-131) и в Центральной лаборатории АМК (г. Алчевск, спектрометр ARL 9900, аналитики Нестеренко и Войткова, табл. 2).

Таблица 1

Особенности химического состава медных руд
Бахмутской котловины

Рудопро- явление и тип руды	Содержание, вес. %														
	CuO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	CeO	Ag ₂ O	IrO ₂	As ₂ O ₃	Cl	PtO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Карта- мыш Окисно - сульфидная руда	57,3	8,85	2,03	1,26	0,042	0,51	0,23	0,07	0,24	0,005	0,019	0,014	-	0,006	0,011
Сульфид- ная руда	22,1	13	1,51	5,04	-	0,7	0,31	0,15	0,23	-	-	-	0,003	-	-
Окисная руда	8,6	0,62	4,07	5,2	0,008	0,85	0,71	0,08	0,47	0,004	0,003	-	-	0,004	-
Медная Руда Сульфидно- окисная руда	58,4	14,9	14	0,38	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-
Кислый Бугор Окисная руда	26,1	1,66	3,38	0,32	-	0,98	0,66	0,40	0,31	-	-	-	-	-	-
Клиновое Сульфид- ная руда	65,8	19,9	11,4	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	-

Таблица 2

Перераспределение некоторых химических элементов по продуктам металлургического передела халькозиновых руд Картамышского рудопроявления (по результатам экспериментальной плавки 2007 г.)

Продукт металлургического передела	Содержание, вес. %											
	Cu	S	Pb	Mn	P	Ti	Ag	Ir	Os	As	Cl	Co
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Обоженная медная руда	23,9	15,1	0,02	0,901	0,105	0,22	0,0005	0,012	0,008	0,002	-	0,001
Шлак зелёный пористый	1,51	0,27	0,001	0,211	0,169	0,78	0,0005	-	-	-	-	0,005
Бурый шлак	9,38	0,124	3,59	1,09	0,213	0,526	-	-	-	0,002	-	0,002
Штейн	6,5	0,013	3,01	0,63	0,077	0,41	0,002	0,006	0,001	-	-	0,005
Переплавленный халькозин	77,5	16,6	1,85	0,025	0,007	0,026	0,022	0,015	0,018	0,005	0,005	0,001
Слиток меди	94,6	2,06	2,45	0,015	0,012	0,008	0,067	0,021	0,009	0,019	0,097	0,001

Выводы. Микроскопические исследования древних металлургических шлаков позволили наблюдать крупные капли (1 мм) резко анизотропного сульфида по оптическим свойствам наиболее отвечающим ковеллину. Отмечены капли меди размером до 0,5 мм иногда в рубашке слабо анизотропного сульфида (халькозин?), границы меди и сульфида ровные (доля меди 60-90 %). Количество медных сульфидов – до 5 % площади аншлифа. Толщина оторочки халькозина минимальна в нижней части капли и может быть использована для определения направления силы тяжести в период застывания шлака. Халькозин в процессе металлургического передела не разрушается, а плавится, т. е. является индикатором минерального состава исходных руд. Кроме того, в аншлифах наблюдались включения магнетита (до 10% площади аншлифа), свидетельствуя о слабоокислительных условиях кристаллизации шлака. Крупные зёрна кварца (до 0,5 мм), угловатой формы рассеяны по площади аншлифа и занимают до 20 % его площади. Стекловатая масса слагает основную часть шлака, её

цвет красно-буро-чёрный, реже – зеленоватый (с многочисленными включениями нерасплавленных фрагментов исходных руд). Это свидетельствует о неравновесных условиях во время застывания шлака, что делает невозможным использование тройной диаграммы (CaO-FeO-SiO₂) [2].

Фазовый рентгенодифракционный анализ медной руды Картамышского рудопрооявления [3] позволил диагностировать α кварц, малахит, азурит, β халькозин, халькопирит, магнетит, маггемит, глинистые минералы. В дальнейшем нами было установлено, что главным рудным минералом этого рудопрооявления является джарлеит [4].

В процессе изучения вещественного состава медных руд рудопрооявлений Бахмутской котловины, древних и экспериментальных продуктов медеплавильного производства установлен характер перераспределения примесных химических элементов по продуктам медеплавильного производства (шлак, штейн, металл), что позволило сделать вывод о недостаточном количестве бронзообразующих примесей (Sn, As, Sb, Pb) в слитке черновой меди экспериментальной плавки, чтобы говорить о естественном переходе этих примесей из исходных медных руд в металл с образованием бронз соответствующего химического состава [5, 6].

Кроме того, ни в металлургических шлаках, ни в штейнах древних плавов не отмечены повышенные содержания ни олова, ни мышьяка. Следовательно, металлургический процесс состоял, по крайней мере, из двух этапов: первый – получение черновой меди, и второй – получения бронзы (внесение в расплав черновой меди мышьяка и (или) олова в элементарном виде, либо в виде химических соединений, обогащённых указанными легирующими элементами).

Содержания меди в богатых окисных рудах Картамышского рудопрооявления достигает 10-15 %, а в сульфидных до 60 %. Предварительное гравитационное водное обогащение пылевидных прожилково-вкрапленных малахит-азуритовых руд не представляется возможным (эксперимент не позволил получить меднорудный концентрат). Кроме того, мышьяк в окисных рудах не выявленный, а в сульфидных рудах, как и в шлаках, он установлен, что свидетельствует о переработке в древности сульфидных

руд (окисные могли играть роль примесей). Вмещающие породы и руды изобилуют флюсами – карбонатами и кварцем, следовательно, процесс металлургического передела руд не требует искусственного введения флюсов, достаточно интравудных компонентов. С этим согласуется тот факт, что содержание кальция в рудах и в медеплавильных шлаках почти одинаково.

В некоторых образцах окисно-сульфидных медных руд (см. таблицу 1) содержание платины достигает 0,01 %, платины в археологических медеплавильных шлаках – до 0,0025 %, палладия – до 0,003 %, золота до 0,01 %, в археологических штейнах золота – до 0,003 %, что необходимо учитывать при установлении источника минерального сырья.

При изучении вещественного состава бронз, отходов их производства и их увязки к сырьевой базе необходимо учитывать факт смешения меди и лигандов (олово, мышьяк, сурьма, свинец), которые характеризуют пространственно, генетически и геохимически разнородные объекты. Помимо этого необходим учёт возможного импорта металлических изделий и использование их металлического лома для изготовления новых орудий. Известно, что в энеолите на территории Украины использовалась преимущественно медь, в ранне и особенно средне-бронзовое время – мышьяковая бронза, в поздне-бронзовое (срубное) время – оловянные, мышьяковые и смешанные. При этом отмечается связь состава бронз с функциональным назначением изделий из них, что указывает на искусственное введение легирующих примесей в медь. В какой-то степени, безусловно, на составе и уровне содержания примесных элементов в металле отразилось вовлечение в разработку новых месторождений медных руд, со своими геохимическими особенностями состава, а также изменения технологии металлургического передела медных руд.

Григорьевым С. А. был изучен фазовый состав медеплавильных шлаков Мосоловского поселения Воронежской области, он оказался близким таковым рудопроявлений Бахмутской котловины [7]. Последнее наводит на мысль о возможном использовании медных руд, завезенных из Бахмутского региона Донбасса. На эту возможность также указывают известные исследователи [8]. Тем более в

настоящее время не известны приповерхностные проявления медных руд, расположенные в пределах Воронежской области [9].

На возможность выяснения источника минерального сырья по результатам исследования микровключений в древних металлах, шлаках, оплавленных обломках исходных руд указывает В. В. Зайков и С. А. Григорьев [10], кроме того, отмечается металлогеническое значение таких сведений. Поэтому важную роль играют типоморфные элементы и минералы соответствующих генетических типов месторождений.

Таким образом, комплексное изучение вещественного состава продуктов металлургического производства, исходных руд, реконструкция технологии металлургического передела медных руд, а также выяснение происходящих при этом закономерностей перераспределения химических элементов позволяет выйти на известные, а возможно, и на пока невыявленные источники минерального сырья. Вещественный состав продуктов металлопроизводства может отражать как особенности состава исходных руд, состав легирующих присадок, а также нести в себе особенности состава импортного металла. Особое значение для определения сырьевой базы имеет изучение реликтовых включений исходной руды. Искусственное легирование существенно может изменить уровень содержания многих примесных элементов, что осложняет привязку к сырьевой базе искусственно легированных бронз.

Первоочередными задачами, стоящими на этом пути, нам видится реконструкция древнего процесса металлургического производства и изучение закономерностей перераспределения химических элементов в продуктах металлургического производства древних и экспериментальны плавок, определённые наработки уже есть [2, 11, 12].

СПИСОК ССЫЛОК

1. Ключко В.И., Маничев В.И., Бондаренко И.Н. Древний цветной металл Донбасса, как показатель геохимических особенностей медных руд региона // Проблемы эпохи бронзы Великой Степи. – Луганск, 2005. С. 110-123.

2. S. Rovira Llorens. Modelling copper obtaining in Late Bronze Age at Kargaly (Orenburg, Russia). Smelting experiments at Gornyy site. // Проблемы гірничої археології (Матеріали II – го міжнародного Картамиського польового археологічного семінару). Алчевськ: Дон ДТУ, 2005. С. 198-206.
3. Саврасов А.С. Эксперименты по выплавке меди 2001-2002 гг (по археологическим свидетельствам Картамьша) // Исторические и футурологические аспекты развития горного дела: Сборник научных трудов – Алчевск: ИПЦ «Ладо», 2005. – С. 163-175.
4. Шумилов И.Х., Шубин Ю.П., Каблис Г.Н. Сульфиды меди псевдоморфоз по флоре в пермских отложениях восточной оконечности Бахмутской котловины Донбасса // Минералогический журнал, Т. 29 , № 4 - К., 2007. – С. 38-46.
5. Бровендер Ю.М., Шубин Ю.П. К вопросу о закономерностях перераспределении химических элементов в процессе металлургического передела медных руд в эпоху бронзы // Проблемы гірничої археології (Матеріали VII-го міжнародного Картамиського польового археологічного семінару) Алчевськ, 2009 р. – С.90-96.
6. Шубин Ю.П. Геологические факторы контроля оруденения и особенности вещественного состава медных руд картамьшской свиты Бахмутской котловины Донбасса // Сб. науч. трудов Национального горного университета Украины, Том 1, №20 - Дніпропетровськ, 2004. - С. 14-19.
7. Григорьев С.А. Минералогия шлаков Мосоловского поселения // Археология восточно-европейской лесостепи. – Вып. 17: Доно-донецкий регион в эпоху бронзы. – Воронеж: ВГУ, 2003. – С. 123-133.
8. Черных Е.Н., Кузьминых С.В. Металл Мосоловского поселения // Поселения срубной общности: Межвузовский сборник научных трудов – Воронеж: ВГУ, 1989. С. 5-14.
9. Чернышов Н.М., Молотков С.П., Буковшин В.В. Минерально-сырьевой потенциал эндогенных платиноидно-медно-никелевых и благороднометалльных формаций ВКМ (история открытия и основные этапы изучения, состояние и перспективы освоения)/Вестник ВГУ Серия «Геологическая». 2002. № 1., С. 164-180.

10. Зайков В.В., Котляров В.А., Зайкова Е.В., Задников С.А. Металлогеническое значение исследований микровключений в древних металлах и шлаках (на примере Урала и Восточной Украины) / Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна». Вип. 8 (136) / Редкол.: Башков Є.О. та ін. – Донецьк, ДонНТУ, 2008. – С. 87-90
11. Бровендер Ю.М. Экспериментальное моделирование производственной деятельности на базе руд Картамышского рудопоявления (предварительные результаты исследований) // Проблеми гірничої археології (Матеріали VI-го міжнародного Картамиського польового археологічного семінару) Алчевськ, 2007 р. – С.77-89.
12. Шубин Ю.П. Факторы, влияющие на эффективность металлургического передела медных руд // Проблеми гірничої археології (Матеріали VI-го міжнародного Картамиського польового археологічного семінару) Алчевськ, 2007 р. – С. 89-91.