

О. М. Смирнова, И. В. Исаева
Донецкий национальный университет, г. Донецк, Украина
smirnovaom@rambler.ru,
Донецкий институт социального образования, г. Донецк, Украина
titunina@ukr.net

Новые данные об исследованиях продуктов производства железа археологического памятника Выдылыха (Подонцовье)

(научный руководитель В. И. Купенко)

Один из немногих комплексных археологических памятников в Донецкой области с горизонтами от палеолита до средневековья – урочище Выдылыха Славянского района [Колесник, 2007]. В ходе археологических исследований найдено около двух тысяч образцов железного шлака, сосредоточенных у внешних границ Пеньковского поселения.

Для изучения черной металлургии поселения Выдылыха из коллекции шлаков по внешним признакам было выделено несколько разновидностей и дано их детальное макроскопическое описание. Визуально четких различий между отдельными группами шлаков не наблюдается, в одном образце иногда встречается несколько их типов.

1. Железные шлаки («крица») с различной поверхностью (ноздреватой, морщинистой, почковидной), в разной степени окисленной. Плотные, тяжелые образцы на свежем сколе темно-серые, с металловидным блеском, в центральной части более плотные, в основном, микропористые. Приповерхностная пузыристая корочка толщиной 4–5 мм содержит значительную примесь мелко- и среднезернистого прозрачного сероватого кварца. Напоминают выплавленное железо, до точной диагностики условно названы крицей.

2. Железистые шлаки с различной поверхностью, на свежем сколе темно-серые с металловидным блеском, участками желтовато-бурой и вишнево-коричневой окраски (окисленные), хрупкие, пористые, с параллельно-ребристой структурой.

3. Железистые шлаки пористые (60–70 %), коричневато-темно-серые (окисленные), на более плотных участках с металловидным блеском и микропористостью, с расплывчатыми контурами обломков. В шлаке примесь кварцевого материала. На поверхности есть корка серого или желтоватого мелко- и среднезернистого прозрачного и молочно-белого кварцевого материала толщиной около 5 мм.

4. Железные шлаки («крица») округлой формы, повторяющие форму горшка, с поверхности окисленные, покрытые желтовато-бурой окисной пленкой. На свежем сколе темно-серые с металловидным блеском, тяжелые, мелкопористые.

5. Железно-силикатные шлаки с почковидной поверхностью. Преобладает силикатная составляющая из спекшегося мелко- и среднезернистого кварца светло-серого, буровато-серого цвета, сильно пузыристая. Отдельные участки с корочками железа.

6. Силикатные шлаки зеленовато-серого цвета, пористые. Основная масса – спекшиеся зерна кварца средней размерности.

7. Обожженная керамика со шлаковой корочкой (крустой) темно-серого цвета, с металловидным блеском, толщиной 3–4 мм.

Для определения технологических параметров металлургического процесса были выполнены силикатный, рентгенографический анализы немагнитной составляющей металлизованной руды и спектральный анализ собственно рудной компоненты. Минералогический анализ предполагаемой исходной и металлизованной руды проведен с применением методов рудной микроскопии и углпетрографии. Данные химического анализа показали резкое отличие шлаковой составляющей изученной руды от продуктов современной черной металлургии по содержанию кальция и магния.

Спектральный анализ показал незначительное присутствие цветных и черных металлов, что дает определенную информацию о возможном источнике руды. Макроэлементами являются железо и хром, содержание других элементов приведено в табл. 1.

Из минералов, образовавшихся в процессе твердофазного и жидкофазного преобразования руды при плавке, кроме магнетита FeFe_2O_4 , установлены оксиды: вюстит $\text{Fe}_{14}\text{O}_{15}$, герцинит FeAl_2O_4 ; силикаты: ферросилит $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, клиноферросилит $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, фаялит Fe_2SiO_4 . Присутствует также алюмосиликатное стекло. Кварц SiO_2 , встречающийся только на внешней поверхности образцов и непосредственно с рудой не связанный, является инертной фазой.

Магнетит FeFe_2O_4 постоянно присутствует среди шлакообразующих компонентов. Форма характерна для продуктов кристаллизации из расплава. Типичная для изученных образцов доля магнитной фракции колеблется от 48 до 56 %.

Вюстит $\text{Fe}_{14}\text{O}_{15}$ по оптическим свойствам отличается меньшей отражательной способностью. Образует мелкие изометричные включения в рудных минералах и силикатах.

Герцинит FeAl_2O_4 образует изоморфные смеси с магнетитом FeFe_2O_4 . По оптическим свойствам приближается к силикатам железа, с которыми кристаллизовался одновременно. На образцах заметно зональное строение кубического кристалла герцинита, связанное с изменением состава минерала в процессе роста.

Таблица 1

Содержание примесей в металлизованной руде, шлаке и породах (в %)

№ пробы	Наименование образцов	Pb	Cu	Ni	Zn	Co
В-2	Металлизованная руда	0.001	0.006	0.015	0.002	0.005
В-13	Металлизованная руда с корольками выплавленного железа	0.006	0.009	0.033	0.012	0.013
В-16	Керамика со шлаковой корочкой	0.003	0.006	0.007	0.004	0.002
В-4/1	Шлаки силикатные	0.007	0.004	<0.001	0.001	не обн.
В-19	Красноцветные песчано-алевролитно-глинистые породы с гетитовым цементом	0.002	0.004	<0.001	0.011	не обн.
В-20	Красноцветный песчаник с гидроокислами железа в цементе	0.0004	0.005	0.003	0.009	не обн.

Примечание. Анализы выполнены с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Thermo Solar M6 MkII в отделе инструментально-лабораторного контроля Государственной экологической инспекции в Донецкой области; аналитик И.С. Колтогян

Шлакообразующие компоненты – силикаты: ферросилит $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, клиноферросилит $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, фаялит Fe_2SiO_4 – заполняют пространство между дендритами магнетита вследствие более поздней кристаллизации (табл. 2). Они представлены ограниченными кристаллами. Их размеры меняются от 0.3 мм до долей микрон. Промежутки заполняет алюмосиликатное стекло.

Карбонаты представлены органогенным кальцитом CaCO_3 в составе раковин гастропод. Обломки являются остатками флюса, в качестве которого, вероятно, использовался мел или известняк.

Кварц встречается в виде трещиноватых окатанных зерен, сцементированных пористой массой шлакообразующих компонентов. По-видимому, руда в вязкопластическом состоянии контактировала с песком, цементируя его.

Таблица 2

Результаты рентгенографических исследований немагнитной фракции металлизированной руды

Обр. В-12		Вюстит		Герцинит		Ферросилит		Клиноферросилит		Фаялит	
I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А
35	3.56									80	3.55
30	3.05					100	3.217	100	3.035		
70	2.851			58	2.884	75	2.892	55	2.909	90	2.828
30	2.646							63	2.603		
30	2.591					50	2.577			70	2.565
100	2.520					55	2.504			100	2.501
65	2.483	70	2.476	100	2.459						
20	2.412							53	2.408		
95	2.160	100	2.146			50	2.126	51	2.161		
50	1.785									90	1.777
85	1.527	80	1.518							70	1.523
25	1.079	10	1.074								
25	0.979	10	0.985								

Продолжение таблицы 2

Обр. В-14		Вюстит		Герцинит		Ферросилит		Клиноферросилит		Фаялит	
I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А	I.%	d.А
30	3.58									80	3.55
100	2.851			58	2.884	75	2.892	55	2.909	90	2.828
50	2.511					55	2.504			100	2.501
80	2.154	100	2.146					51	2.161		
80	1.787									90	1.777
25	1.676			17	1.665						
60	1.523	80	1.518							70	1.523
25	1.432			50	1.442						
35	1.294	40	1.297								
40	1.238	40	1.243								
50	1.105	10	1.074								

Примечание. Эталонные рентгенограммы приведены по [Колода и др., 2004].

Среди находок имеется несколько сотен обломков пород разного размера. Каменный материал представлен известняками, гравелитами, разнообразными песчаниками, кварцем. Известняки попадались практически во всех квадратах раскопа, иногда образуя скопления. Среди встреченных пород представляют интерес как возможное рудное сырье красноцветные породы, содержащие гидроксиды железа – переслаивание песчано-алевролитоглинистых пород и песчаников с содержанием железа соответственно 34.6 % и 3.9 %. Вероятно, красноцветный песчаник, содержащий незначительное количество железа, не мог служить рудой для его выплавки, а песчано-алевролитоглинистые породы представляют легкоплавкую руду (гидроокислы железа). Обломки рассеяны по всей площади поселения, не образуя скоплений, указывающих на массовое их использование. На поселении и рядом с ним не обнаружено коренных обнажений подобных пород. Но, вероятнее всего, применено было местное сырье. В дальнейшем необходимо продолжить поиски выходов и участков добычи красноцветных пород или бурых железняков по течению р. Северский Донец.

Таким образом, особенности структуры агрегатов первичных минералов свидетельствуют об их кристаллизации из жидкопластичного железо-силикатного расплава. Аналогичные структуры и подобные минералы отмечаются в современных железорудных агломератах и других продуктах черной металлургии [Мальшева, 1969; Иванченко и др., 2007]. Предполагаемая руда (бурые железняки) последовательно испытывали дегидратацию и твердофазовое восстановление, а затем жидкофазовый процесс с использованием восстановителей CO и H₂ – продуктов газификации древесного угля. В качестве флюса применялся мел или известняк. Установленная нами последовательность формирования минералов согласуется с понижением температуры кристаллизации: магнетит – 1583 °С, вюстит – 1424 °С, фаялит – 1205 °С. Отсутствие в металлизированной руде карбидов железа свидетельствует в пользу такого предположения. Кварц также отсутствует среди рудных минералов. Положение окатанных и трещиноватых зерен кварца в образцах, скорее всего, указывает на соприкосновение железо-силикатного расплава с песком. Наличие в металлизированной руде высокотемпературных минералов свидетельствует о возможности применения на поселении Выдылыха специализированных печей – горнов.

Авторы выражают благодарность Каменеву В. И. – за выполнение рентгенографических анализов, Колготяну И. С. – за выполнение атомно-абсорбционной спектрометрии, Колеснику А. В. – за предоставленные материалы.

Литература

Колесник А. В. Проблемы исследования комплексного памятника археологии Выдылыха на Северском Донце 2004-2006 экспедицией Донецкого Национального университета // Историчні і політологічні дослідження. 1/2 (31/32). Донецьк, 2007. С. 198–202.

Колода В. В., Куценко А. В., Швецов М. Л. Памятник железопроизводства у с. Богородичное Донецкой области // Донецкий археологический сборник. Вып. 11. Донецк, 2004. С. 145–155.

Мальшева Т. Я. Петрография железорудного агломерата. М.: Наука, 1969. 172 с.

Иванченко В. В., Котляр М. И., Шатоха В. И., Нестеренко Т. П., Тырышкина С. Н. Минеральный состав и агломерация железосодержащих металлургических шламов. Кривой Рог: Изд. центр КТУ, 2007. 142 с.