

К вопросу об элементах-примесях в древнем металле (по данным экспериментальных исследований)

Центральное место в изучении древней металлургии занимают вопросы, связанные с возможностью сопоставления продукции древней металлообработки с минерально-сырьевой базой. Актуальным остается вопрос, насколько различия в химизме руд из разных рудопоявлений или месторождений находят свое отражение в древних металлических изделиях.

Одним из ведущих исследователей древнего металла евразийских пространств, предпринявшим попытку такой увязки на основе результатов химического состава металла восточно-европейских древностей методом спектрального анализа явился Е.Н. Черных [1976 и др.]. Выделенные им химические группы металла дали возможность исследователю связывать их с определенной минерально-сырьевой базой. В дальнейшем разработки Е.Н. Черных легли в основу исследовательских построений большинства археологов. Своеобразной аксиомой явилось и представление о кавказских истоках мышьяковистой бронзы восточноевропейской степи и лесостепи эпохи позднего энеолита – средней бронзы. Проблематичнее оказалась привязка металла группы медистых песчаников (МП), представленная южноуральскими и донбасскими месторождениями и рудопоявлениями.

В последнее время все чаще появляются исследования, подвергающие сомнению возможности использования метода спектрального анализа в решении проблемы минерально-сырьевой базы [Галибин, 1991; Ключко и др., 1994; Chernyh, 2003]. Стимулятором наметившейся тенденции явилось экспериментальное моделирование металлургического цикла производственной деятельности с изучением перераспределения примесных элементов в процессе металлургического передела [Бровендер, 2013; Шубин, Бровендер, 2013].

На протяжении ряда лет совместно с коллегами Воронежского государственного университета нами изучаются свидетельства древнего металлургического производства, а также проводятся экспериментальные исследования по выплавке меди. Они выполнены в широком диапазоне вариаций состава исходного сырья (окисные, сульфидные руды, без флюсов и с флюсами разного состава, разного диапазона температур, скорости нагревания и т.д.) [Саврасов, 2005; Бровендер, 2013; Шубин, Бровендер, 2013].

Микронзондовые исследования археологических и экспериментальных шлаков, штейнов, а также медных слитков позволили установить присутствие в них многочисленных включений иных фаз. Это дает возможность по-новому рассматривать как металл, так и изделия из него. Даже общее макроскопическое рассмотрение слитков экспериментальных выплавов дает возможность наблюдать элементы зональности [Шубин, Бровендер, 2013]. Стратификация вещества в полученном слитке экспериментальной выплавки наблюдается даже невооруженным глазом – над слитком установлена рубашка из халькозина, а в нижней части слитка – свинцовая пленка. Дифференциация элементов-примесей по вертикали внутри слитка оказалась контрастной. Используемые сульфидные руды, представленные халькозином, образуют иногда бобовины, содержащие до 10 % железа. Плавка таких руд требует более высоких

температур, вызывая вязкую консистенцию слитка с плохой дифференциацией вещества.

Стратификация вещества в расплаве ранее была прослежена Д.В. Наумовым и С.С. Миняевым при определении химического состава металлических предметов Самарского клада [Наумов, Миняев, 1972]. Аналогичные наблюдения были получены украинскими исследователями, изучившими характер распределения примесей в разных слоях экспериментального слитка [Клочко и др., 1994]. Выявленный факт неоднородности вещества даже в рамках одного расплава не получил дальнейшего осмысления, что зачастую приводило к искаженной картине праисторических реалий [Шубин, Бровендер, 2013].

Как известно, Е.Н. Черных [1976] выделил шесть типов бронз по спектру и уровню содержания элементов-примесей. По мнению исследователя, повышенные содержания примесных элементов начинаются, в среднем, от сотых долей процента и выше. Такие особенности, как считает Е.Н. Черных, могут быть объяснимы разной сырьевой базой медных руд.

Н.В. Рындина совместно с А.Д. Дегтяревой [1989] выделили семь химико-металлургических групп металла, бронзообразующие содержания примесных элементов (мышьяк, сурьма, олово) в которых приняты от десятых долей процента и выше.

С учетом полученных в результате экспериментальных исследований данных, в основу классификации древних бронз должен быть положен не только состав исходных руд, но и сведения, базирующиеся на знаниях о закономерностях перераспределения химических элементов в процессе металлургического передела. Необходимым является выделение бронзообразующих примесей, которые, как правило, вводятся искусственно, обеспечивая достижение определенных свойств сплава бронзы (олово, мышьяк), а также типоморфных элементов, отражающих геохимическую специфику исходных руд (серебро, золото, висмут, цинк). Искусственное дозированное введение примесей выявлено при изучении содержаний состава в группах металлических изделий по их функциональному назначению (орудие, оружие, украшения). Исследования содержаний микропримесей в археологических металлических слитках, происходящих с памятников энеолита и поздней бронзы восточноевропейской степи и лесостепи, позволили отнести все слитки к группе чистой меди.

На базе руд Картамышского рудопроявления Донбасса авторами проведена серия экспериментальных выплавки металла из медных руд [Бровендер, 2013], в результате чего получены монолитные слитки меди весом до 96 г. Нами были изучены содержания элементов-примесей в двух слитках черновой меди – продукта выплавки медной руды и в одном слитке от плавки черновой меди (таблица). Для этого напильником были сточены верхняя и нижняя половины слитков, а полученный порошок был подвергнут рентгеноспектральному анализу (спектрометр ARL 9900) в Центральной лаборатории Алчевского металлургического комбината (аналитик Н.В. Тарасов).

Анализ результатов перераспределения примесных элементов в слитке-продукте плавки черновой меди (эксперимент № 2 2008 г.), а также в слитке черновой меди (эксперимент № 3 2008 г. и № 5 2007 г.) позволил установить следующее. Максимально выраженная стратификация элементов отмечена в слитке «чистой» плавки (эксперимент № 2 2008 г.) – в донной части слитка, где резко увеличивается содержание Pb, менее четко – As и Ba. Это сопровождается уменьшением содержания P и Ni.

Таблица

**Содержание некоторых примесных элементов в верхних и нижних частях
экспериментальных слитков меди**

Проба	Содержание элемента, вес. %								
	Sb	Pb	As	Sn	Cl	Ba	P	Ni	V
Эксперимент № 2 2008 г., верх	0.0700	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0250	<0.0001	0.0300	0.0085	-
Эксперимент № 2 2008 г., низ	0.2000	0.1100	0.0067	<0.0001	0.0980	0.0190	<0.0001	<0.0001	-
Эксперимент № 3 2008 г., верх	0.0880	<0.0001	<0.0001	0.0350	0.0460	-	<0,0001	-	-
Эксперимент № 3 2008 г., низ	<0.0001	<0.0001	0.0086	<0.0001	<0.0001	-	0.0430	-	-
Эксперимент № 5 2007 г., верх	0.0730	0.1500	0.0130	0.0140	0.0076	-	-	-	0.007
Эксперимент № 5 2007 г., низ	<0.0001	0.1600	<0.0001	0.0240	0.0300	-	-	-	-

Таким образом, выплавка металла из относительно чистых медных руд приводит к стратификации примесных химических элементов в выплавленном металле вплоть до образования значимых (до 0.0n %) содержаний, определяющих химико-металлургическую группу бронзы. В наших экспериментах такие концентрации показали Pb и Sb (0.n %), As и Sn (0.0n %).

В этой связи, необходимо учитывать, что примесные элементы могут находиться в тонкорассеянном виде в матрице меди, а также в виде включений инородных фаз: сульфидов, силикатов, окислов. В эксперименте № 3 2008 г. мышьяк концентрируется в нижней части слитка меди, а в эксперименте № 5 2007 г. он концентрируется уже в верхней части слитка меди. Подобное разнообразие также отмечено для Sb, Sn, Cl, P.

Вероятно, на характер перераспределения примесей существенно влияют этап выплавки металла из руды или плавки самого металла, а также технология металлургического процесса. Последняя включает в себя режим нагревания и охлаждения, объем выплавленного металла, а также форму слитка (прежде всего его мощность).

Полученные результаты исследований показали, что в процессе металлургического передела происходит дифференциация химических элементов внутри расплава с существенными изменениями содержаний (до сотен и тысяч раз). Это приводит к формированию слитков и металлических изделий с разной картиной примесных элементов. Полученные наблюдения следует учитывать при решении вопросов о меднорудной базе исследуемого металла. Методика исследования вещественных свидетельств металлургического производства должна базироваться на применении достоверных лабораторных методов изучения вещества, а интерпретация полученных данных – на выявленных закономерностях перераспределения примесных элементов в процессе металлургического передела. Перспективным в исследовательском поиске является изучение содержания примесных элементов в металле экспериментальной плавки, полученном из разных порций единого расплава. Предполагается, что в этом случае процессы гравитационной дифференциации примесных элементов будут менее выразительны, чем в застывшем слитке меди. В связи с этим

следует установить критерии и возможности интерпретации данных по вещественному составу палеометалла для изучения производственной (горно-металлургической) деятельности в древности. Как выяснилось, важнейшим при этом является стратификация примесных химических элементов в выплавленном палеометалле.

Литература

Бровендер Ю.М. Опыт экспериментальных исследований по выплавке меди из руд Картамышского рудопроявления Донбасса // Экспериментальная археология. Взгляд в XXI век. Ульяновск: Печатный двор, 2013. С. 127–152.

Галибин В.А. Особенности состава находок из цветного и благородного металла из памятников Северного Кавказа эпохи ранней и средней бронзы // Древние культуры Прикубанья. Ленинград, 1991. С. 59–62.

Клочко В.И., Березанская С.С., Цвек Е.В., Ляшко С.Н. Metallургическое производство в энеолите-бронзовом веке // Ремесло эпохи энеолита – бронзы на Украине. К.: Наукова думка, 1994. С. 96–132.

Наумов Д.В., Миняев С.С. Химический состав металлических предметов Самарского клада // Бочкарев В.С. Новый клад прикубанских бронз в Ростовской области // КСИА. № 132. М.: Наука, 1972. С. 89–91.

Рындина Н.В., Дегтярева А.Д. Поселения срубной общности // Воронеж: ВГУ, 1989. С. 14–39.

Саврасов А.С. Эксперименты по выплавке меди 2001–2002 гг. (по археологическим свидетельствам Картамышя) // Исторические и футурологические аспекты развития горного дела. Алчевск, 2005. С. 163–175.

Черных Е.Н. Древняя металлообработка на Юго-Западе СССР М.: Наука, 1976. 302 с.

Шубин Ю.П., Бровендер Ю.М. Некоторые аспекты изучения вещественного состава продуктов металлургического производства эпохи поздней бронзы // Проблеми гірничої археології: Матеріали ІХ-го Міжнародного Картамиського польового археологічного семінару). Алчевськ, 2013. С. 114–120.

Chernyh L. Spektralanalyse und Metallverarbeitung in den früh- und metallbronzezeitlichen Kulturen der ukrainischen Steppe als Forschungsproblem // Eurasia Antiqua. Band 9, 2003. P. 27–62.