

С. А. ГРИГОРЬЕВ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ДРЕВНЕГО
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Среди древнейших производств особое место занимала металлургия. Будучи наиболее передовой и сложной формой деятельности своего времени, она определяла процесс общественного разделения труда и стимулировала обмен и социально-имущественную дифференциацию. Не случайно в античной Греции термин «ремесленник» относился первоначально только к кузнецу [1]. Древнее металлургическое производство давно является предметом исследования археологов. Большой вклад в понимание древней металлургии внес Е. Н. Черных, разработавший методику спектроаналитического изучения археологических объектов. Учитывая ту значительную роль, которую спектральный анализ играет в выявлении древних культурно-этнических и торговых связей, следует отметить, что он не может решать историко-технологических проблем. Впрочем, подобные задачи перед этой методикой никогда и не ставились, за исключением вопросов отнесения металлов к определенной металлургической группе и наличия каких-либо искусственных лигатур [2].

Отдельные аспекты изучения технологии древних металлургических плавков так или иначе затрагивались многими исследователями. Наиболее подробно историография этой проблемы анализировалась Я. И. Сунчугашевым [3]. Однако помимо привлечения обычного круга археологических источников, таких, например, как остатки медеплавильен, много может дать введение в научный оборот древних металлургических шлаков, несущих объективную информацию о технологии плавки. Попытки подобного рода уже предпринимались [4]. Недостатки их — малая фактологическая база, отсутствие четко поставленных задач и неразработанность методики исследования. В результате полученные выводы крайне ограничены.

Изучение медеплавильных шлаков должно преследовать несколько целей. Во-первых, анализ проблемы исходного сырья. Принято считать, что сырьем для производства меди служила

окисленная руда, поскольку в примитивных печах того времени было невозможно достигнуть температуры 1300°C , необходимой для выплавки сульфидных руд [5]. С этим нельзя согласиться, так как медное сырье менее тугоплавко. Как показали наши исследования, в эпоху бронзы не существовало проблем достижения более высоких температур. Второй причиной невозможности плавки сульфидов является необходимость промежуточного получения медного штейна. Этот процесс во всей его сложности достаточно подробно описан в металлургической литературе [6]. Впрочем, встречается допущение отдельных плавков сульфидных руд с промежуточными обжигом руды и плавкой на штейн [5]. Однако этот процесс возможен и в результате единоразовой загрузки печи. Термическая диссоциация неустойчивых химических соединений и удаление части серы из руды начинаются при довольно низкой температуре ($500\text{--}800^{\circ}\text{C}$). Одновременное с этим окисление сульфидов проходит достаточно интенсивно ввиду высокой усваиваемости кислорода ($85\text{--}100\%$) [7]. Вслед за этим должно происходить восстановление меди из окислов. Значит, наибольшие сложности при возможной плавке загрязненных серой руд у древних металлургов вызывало чередование окислительной и восстановительной атмосфер в печи. Перед историком металлургии возникает задача определения характера атмосферы.

Проблему исходного сырья, к сожалению, не разрешает и обнаружение руды в раскопе, так как за столь длительное время из сульфидных руд могут образоваться гидрооксиды. К тому же находки эти встречаются лишь на отдельных поселениях и представлены в единичных экземплярах. С этой точки зрения выгодно отличаются остатки руды, законсервированные в кусках шлака. Обнаружение в них сульфидной руды или штейна сразу указывает на исходное сырье. Такой вывод может быть утвержден и типом плавки. Безусловно, сульфидная руда в шлаке тоже может окисляться или попасть в него случайно. Решение этого, как и любого другого вопроса древней металлургической технологии, требует комплексного подхода. Наши предварительные исследования позволили сделать вывод (требуемый, впрочем, дополнительного уточнения), что в эпоху бронзы основным типом сырья были гидрооксиды меди. В позднюю бронзу имеются случаи использования руды из зоны цементации. Этот вывод отчасти подтверждается анализом одного из шлаковых образцов, проведенным Т. А. Сатпаевой [4]. Она зафиксировала в образце включение оплавленного кусочка сырой руды, представленной богатой вкрапленностью халькозина Cu_2S и ковеллина CuS . Металлурги раннего железного века начинали плавить в отдельных случаях даже такие руды, как борнит и халькопирит.

Другая проблема — изучение состава флюсовых добавок при компоновке шихты, способствующих созданию менее вязко-

го шлака, более легкому отделению металла и растворению рудных тел. Разобраться в этом можно с помощью наиболее простых и быстрых стандартных петрографических методов, основанных на разных оптических свойствах различных кристаллов вещества. Следует заметить, что наиболее информативно изучение полировок и аншлифов в отраженном свете. Наличие в шлаке кристаллов магнетита Fe_3O_4 , кварца SiO_2 или фаялита $FeO-SiO_2$ позволяет говорить об использовании в качестве флюса кварца и какого-либо железистого минерала, например гетита (охры) (рис. 1—3). Однако иногда флюсовые частицы в шлаке могут быть расплавлены и не фиксироваться оптически. Обнаружить их можно в этом случае с помощью химического анализа. Необходимо учитывать, впрочем, возможность привнесения кварца и железа в шихту в качестве рудовмещающей породы. Оптимальные критерии при разрешении этой проблемы — наличие флюсовых кусков в районе металлургических комплексов, сравнение химических анализов шлака и руды, если таковая обнаружена, и устойчивое соотношение в шлаке кислотных и основных окислов.

Реконструкция печей и способа плавки возможна при выяснении скорости остывания расплава, которая непосредственно связана со скоростью его кристаллизации. Как правило, при медленном остывании образуются крупные зерна кристаллов (см. рис. 2), при более быстром — мелкие (рис. 4), вплоть до образования скрытокристаллических масс. При резком же переохлаждении расплавов возникает стекло, не имеющее кристаллической структуры [8]. Удлиненно-призматические и метаболические формы кристаллов появляются в условиях медленного охлаждения (см. рис. 2), игольчатые — быстрого (см. рис. 4). Псевдодендритные и скелетные кристаллы образуются в жидких средах с повышенной вязкостью и, следовательно, более охлажденных (рис. 5). Таким образом, благодаря структурному анализу шлака можно говорить о температурах, имевших место в конце плавки. Причем, как будет показано ниже, если скорость остывания менялась, то можно определить даже график этих изменений.

Скорость остывания печи зависит от ее конструкции. Ясно, что в печах, углубленных в землю, она будет ниже, чем в наземных. Аналогично, быстрее застынет шлак в печи без свода, нежели в печи, перекрытой куполом. Допустим, что шлаки, собранные на месте производственного металлургического комплекса, представленного как наземными, так и углубленными плавильными печами, показали структуру, образованную при медленном остывании расплава. Вероятно, в этом случае мы вправе предположить, что плавка руды велась в углубленных в землю печах. Наземные же служили в качестве кузнечных горнов. Следует учитывать, однако, что в условиях тигельной плавки, расплав остывает медленнее. Заметим, что сказанное

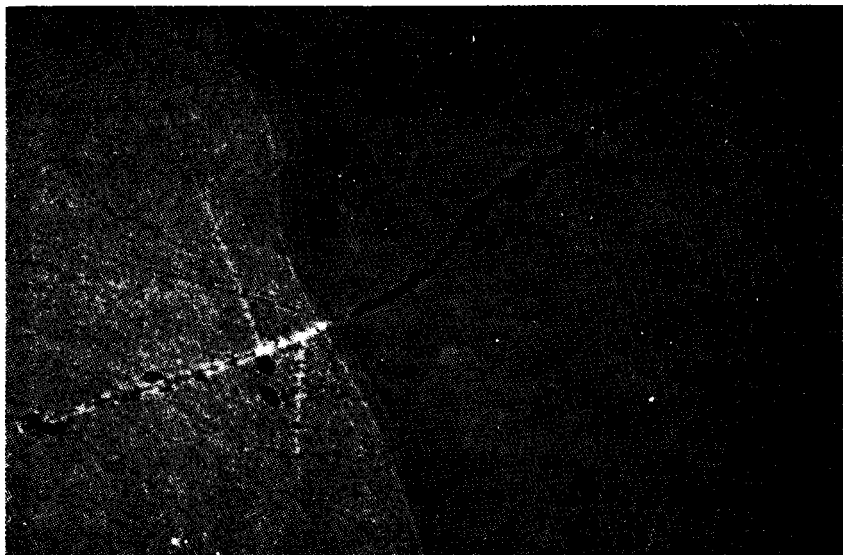


Рис. 1. Обр. 3. Оплавленный кусочек кварца (темно-серое поле) в стекле (светло-серое поле) с трещинами и порами
Здесь и на рис. 2, 4, 5 увелич. 500. Свет отраженный

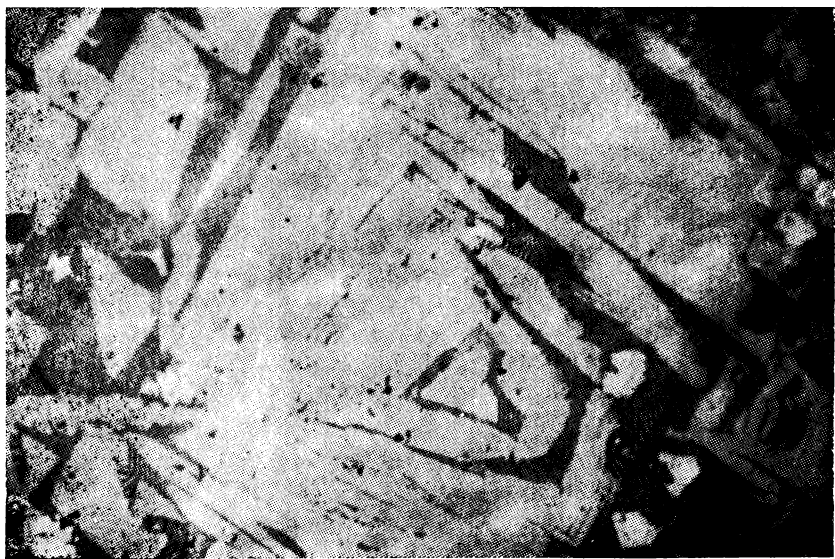


Рис. 2. Обр. 87. Сросшиеся удлиненно-призматические метаболитические кристаллы файалита и мелкие нерасплавленные фрагменты магнетита в стекле

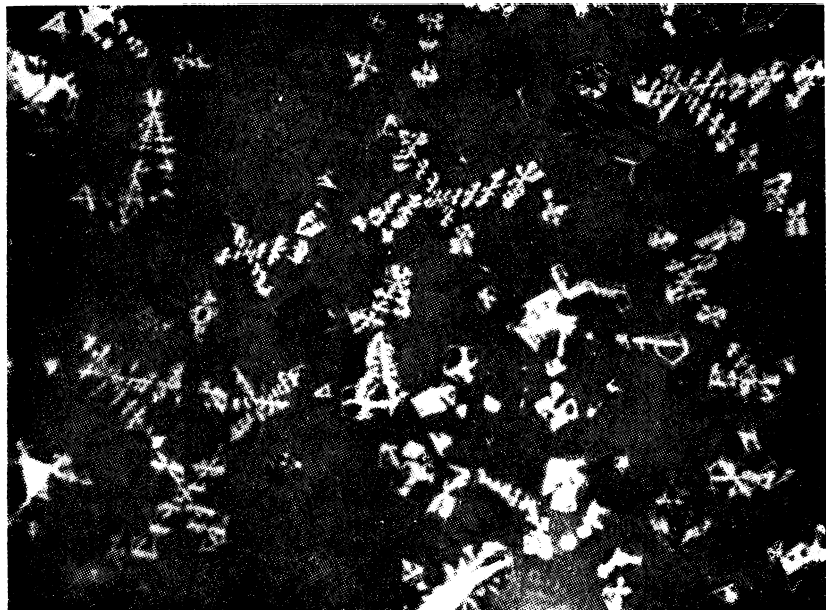


Рис. 3. Дендриты магнетитов в стекле

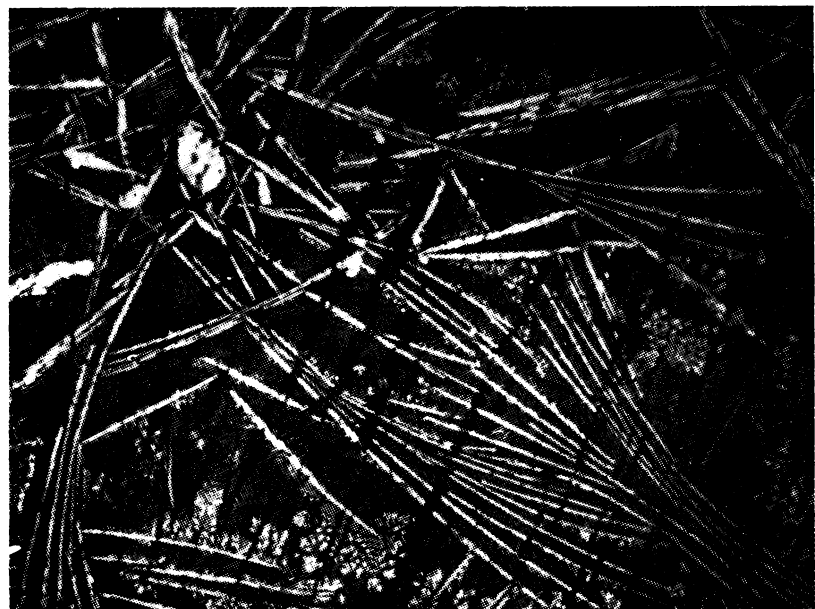


Рис. 4. Обр. 26. Игольчатые кристаллы в стекле



Рис. 5. Обр. 19. Кристаллизация куприта с псевдодендритной структурой



Рис. 6. Обломок шлаковой лепешки

не следует воспринимать в качестве готового рецепта для реконструкции процесса.

Использование при плавке керамических тиглей значительно влияет на формирование фазового состава медеплавильных шлаков. Шлак, выплавленный в тигле, представлен плоскими лепешками с закругленными краями (рис. 6), а сформировавшийся непосредственно в печи — бесформенными кусками (рис. 7). Однако хорошо реконструируемые тигли встречаются крайне редко, к тому же многие из них служили для переплавки медных слитков. Шлаковые же лепешки могут сформироваться на дне печи, в специальном углублении для стока металла. Более объективную картину дает качественный фазовый анализ шлака.

Совершенно очевидно, что в тиглях, защищенных от доступа кислорода толстыми стенками и засыпанных сверху углем, должна формироваться восстановительная атмосфера. Плавка насыщенной серой руды с получением черновой меди в таких условиях, естественно, невозможна. При бестигельной плавке шихта находится в окислительной атмосфере. Впрочем, при уменьшении подачи воздуха в печи может сформироваться восстановительная атмосфера. Яркий критерий окислительной атмосферы в печи — присутствие в шлаке куприта Cu_2O , что характерно для отдельных шлаков Центрального Казахстана (см. рис. 4, 5) [8]. При плавке в восстановительной атмосфере медь хорошо восстанавливается из окислов и присутствует в шлаке в виде отдельных корольков.

Важная характеристика металлургического шлака — его вязкость, поскольку от нее в значительной степени зависят потери металла, не отделившегося от шлаковой массы. Создание наименее вязкого шлака — и сегодня одна из важнейших задач металлургии. Для археолога степень вязкости шлака и количество меди в нем говорят об уровне технологических навыков древнего населения. Для определения вязкости шлакового образца может быть использовано несколько методов. Например, она может быть подсчитана при наличии химических количественных фазовых анализов данных образцов [9]. Однако эта методика несколько упрощенно подходит к процессам шлаковых реакций. Реальный металлургический шлак — сложная система, а не просто сумма кислотных и основных оксидов. Поэтому данная методика должна дублироваться петрографическим анализом, направленным на выявление количества корольков меди, осевших в шлаке (рис. 8).

Выяснение температуры, при которой шла плавка, также довольно сложно. В археологической литературе бытует мнение о достаточно низких температурах, достигавшихся в древности. Так, С. С. Черников пишет, что достижение температуры 1300°C было невозможно [5], а Я. Н. Сунчугашев допускает существование температуры 1350°C [3]. Наша методика опре-

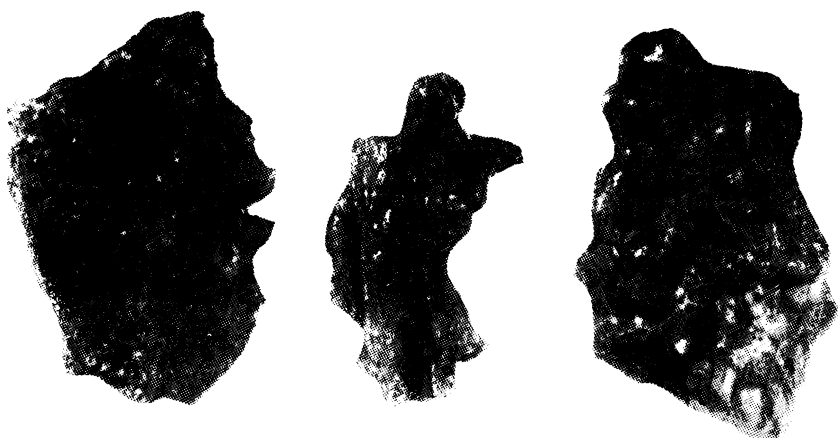


Рис. 7. Обломки бесформенных кусков шлака

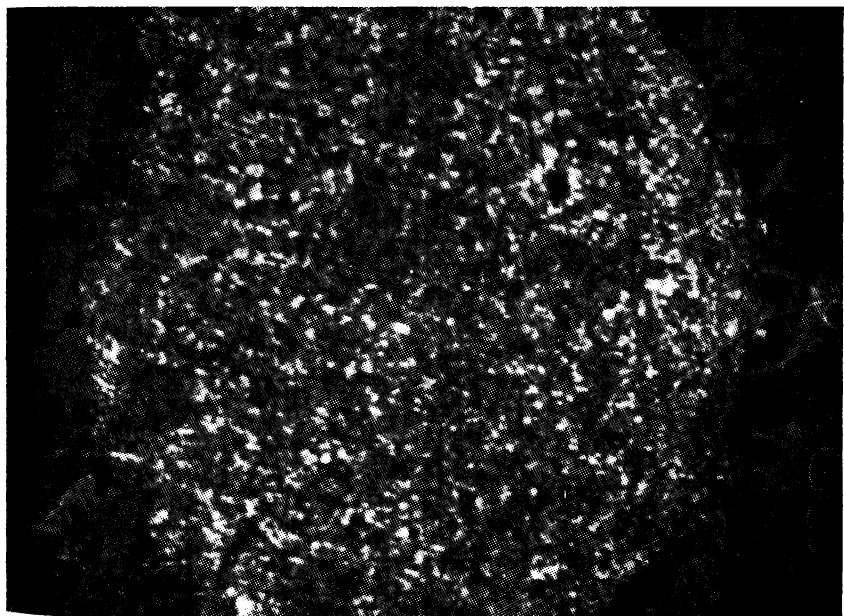


Рис. 8. Обр. 89. Оседание крупных королек меди в шлаке в условиях вязкости расплава

деления температур основана на том, что всем веществам присуща определенная температура плавления или перехода из одной кристаллической модификации в другую. Основным методом — петрографический, однако для проверки его результатов желательное использование рентгеноструктурного анализа. Последний направлен на идентификацию вещества по его кристаллоструктурным характеристикам и основан на том, что все вещества кристаллизуются в строго определенной сингонии, с присущими только им межплоскостным расстоянием и углами кристаллической решетки. Недостаток метода состоит в том, что с его помощью нельзя определить — выкристаллизовалось ли вещество из расплава или осталось нерасплавленным. Подобную задачу в силах решить только петрография. Определенную сложность в использовании данной методики вносит то, что температура плавления некоторых веществ иногда колеблется из-за примесей других элементов. Наличие их можно выявить применением рентгеноспектрального микроанализа, направленного на исследование распределения компонентов и примесей в металлах и сплавах [10]. Температуры же переходов от одной кристаллической модификации к другой остаются всегда постоянными. Нас интересуют, прежде всего, несколько веществ. Приведем температуры их плавления ($^{\circ}\text{C}$) по справочнику [11]: железо Fe 1535; вюстит FeO 1360; фаялит $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 1209; магнетит Fe_3O_4 1530; гематит Fe_2O_3 1570; медь Cu 1084; куприт Cu_2O 1232; кварц SiO_2 1670; халькозин Cu_2S 1127.

Важный диагностирующий признак — температуры взаимных переходов системы магнетит — гематит. Следует, однако, отметить, что на них оказывают влияние как химический состав этих минералов, так и наличие окислительной или восстановительной атмосферы в печи [12]. Поэтому для начала рассмотрим поведение этих элементов в условиях тигельной плавки. В восстановительной атмосфере тигля магнетит, забирая часть кислорода у окисленной руды, переходит в гематит уже при достаточно низких температурах (300—600 $^{\circ}\text{C}$). Впрочем, в таких условиях весь магнетит в гематит перейти не может. Поэтому при остывании гематит будет оседать вдоль плоскостей магнетита. Этот эффект наблюдается до температуры 1452 $^{\circ}\text{C}$. Следует подчеркнуть, что гематит стабилен до 1390 $^{\circ}\text{C}$, магнетит — свыше 1390 $^{\circ}\text{C}$. При нагревании на воздухе гематит диссоциирует при этой температуре до магнетита. Однако при наличии 10 % TiO_2 процесс происходит при 1524 $^{\circ}\text{C}$. В активной окислительной атмосфере диссоциация не происходит. При дальнейшем повышении температуры вещества плавятся.

Поведение кварца описывается классической диаграммой Феннера [12]. Здесь нет необходимости описывать все фазовые переходы. Достаточно подчеркнуть, что α -кварц получается при остывании от 867 $^{\circ}\text{C}$, α -тридимит — от 867—1470 $^{\circ}\text{C}$

α -кристобалит — от температуры выше 1470°C . Плавнение кварца происходит в температурном интервале $1670\text{—}1700^{\circ}\text{C}$. Расплавленный кварц, остывая, образует кварцевые стекла. Однако растворение кварца в шлаке и образование фаялита и стекла начинаются и при более низкой температуре. В реальных металлургических шлаках возможно сосуществование двух модификаций кварца. Допустим, что в образце присутствуют α -тридимит и α -кристобалит. Это означает, что температура превысила 1470°C , но продержалась на таком уровне недолго. Другие указанные вещества могут находиться в образце в виде нерасплавленных включений или кристаллов, выкристаллизовавшихся из расплава. Последнее будет означать, что температура в печи превысила температуру плавления данного вещества. Таким образом, изучив фазовый состав шлака, мы получаем не только серию температурных реперов, но и данные о характере атмосферы в печи. По степени кристаллизации того или иного вещества можно судить о скорости остывания расплава на том или ином температурном отрезке.

Большая сложность шлаковых систем не позволяет ответить на все поставленные вопросы без комплексного изучения всех указанных проблем и применения самых разнообразных методов. Следует учитывать также и то, что при наличии достаточного количества определенных примесей в том или ином шлаковом компоненте возможны отклонения в поведении всей системы в целом. Поэтому предлагаемая методика направлена, в первую очередь, на выявление статистических закономерностей в развитии древнего металлургического производства.

В качестве примера использования данной методики проведем анализ одного из образцов, найденных на поселении Синташта в Челябинской области. Образец представляет собой обломок шлаковой лепешки округлой формы с утолщенным закругленным краем. Он неравномерно-пористый, темно-бурого цвета. Хорошо просматриваются две зоны: верхняя — плотная, массивная с металловидным тусклым блеском; нижняя — интенсивно-пористая, стекловатая, обогащенная кварцевыми частичками. В массе шлака содержатся включения рыхлого малахита. Химический анализ, выполненный на инженерно-строительном факультете ЧПИ, выявил следующие компоненты: SiO_2 (43,64 %); TiO_2 (0,42); Al_2O_3 (6,76); FeO (38,65; оксиды железа пересчитаны на FeO); MnO (0,1), MgO (2,74), CaO (1,69), Na_2O (0,37), K_2O (1,87), P_2O_5 (0,65), CO_2 (0,2), S (0,1). Как видим, преобладают SiO_2 и FeO . Анализ на содержание меди не производился. Расчет химического состава шлака на минеральный [13], проведенный В. А. Зориной, показал, что в условиях медленного остывания расплава в шлаке должно формироваться 57 % фаялита, 3 % магнетита, 40 % — нерасчитываемый остаток: стекло, нерастворимые в шлаке частицы кварца. Таким образом, мы имеем дело со шлаком, основным ком-

понентом которого является фаялит ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) (см. рис. 4). Прочие примеси, за исключением Al_2O_3 , незначительны. Присутствие глинозема увеличивает жидкоплавкость шлака и снижает температуру его плавления [14]. Однако в шихту глинозем мог попасть и не преднамеренно.

Исследование шлаков в шлифах под микроскопом в проходящем и отраженном свете при увеличениях 250, 500 показало, что они содержат фаялит, вюстит, магнетит и стекло. Изредка встречаются корольки меди и остаточный оплавленный кварц. Фаялит закристаллизовался в виде удлиненно-призматических, часто сросшихся разноориентированных и разных по размеру зерен. Магнетит распределен в шлаке неравномерно. Зерна его оплавлены, иногда имеют изоморфную или скелетную структуру. Форма их не позволяет говорить о том, что они выкристаллизовались из расплава. Кварц представлен оплавленными частичками, окруженными шлаковой реакционной каймой. Следов высокотемпературного перерождения они не несут. Исследование образца методом рентгеноскопии показало, что кварц представлен α -тридимитом (съемка рентгенограмм производилась сотрудником кафедры физики 1 ЧПИ А. А. Поляковым, дешифровка — автором). Изредка в шлаковой массе фиксируются включения окисленной руды.

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы. В плавку поступала окисленная руда. В качестве флюсов использовались кварцит и минерал, содержащий окислы железа, поскольку это составные компоненты шлака, а в рудосодержащей породе, обнаруженной на поселении, они отсутствуют. Выкристаллизовавшиеся из расплава зерна фаялита и вюстита свидетельствуют о том, что температура в печи превышала 1300, но была ниже 1470 °С, поскольку кварц представлен α -тридимитом. Плавка проходила в восстановительной атмосфере, так как среди окислов железа, представленных магнетитом, отсутствует гематит, а медь полностью восстановлена. Восстановительная атмосфера и форма шлака указывают на то, что плавка проводилась в тигле. Выемка тигля из печи осуществлялась после полного ее остывания, что позволило выкристаллизоваться крупным удлиненно-призматическим зерном фаялита.

Таким образом, данные исследования древних шлаков позволяют разобраться в динамике развития древних производств. Объективность таких данных требует строгого полевого отбора образцов. Такой материал, как шлак, встречается только в поселенческих комплексах, что заставляет уже при раскопках внимательно относиться к тому, в каком слое и с какой керамикой он обнаружен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмидт Р. В. Металлическое производство в мифе и религии античной Греции // ИГАИМК IX. Вып. 8—10. М., 1931.
2. Черных Е. Н. История древнейшей металлургии Восточной Европы. М., 1966.
3. Сунчугашев Я. И. Древнейшие рудники и памятники ранней металлургии в Хакасско-Минусинской котловине. М., 1975.
4. Маргулан А. Х., Акишев К. А., Кадырбаев М. К. Древняя культура Центрального Казахстана. Алма-Ата, 1966.
5. Черников С. С. Восточный Казахстан в эпоху бронзы. М., 1960.
6. Общая металлургия. М., 1986.
7. Ванюков А. В., Уткин Н. И. Металлургия тяжелых цветных металлов. М., 1973.
8. Текстуры и структуры руд. М., 1958.
9. Гарян А. А., Гаспарян В. М., Аветисян Г. О. Эмпирическое уравнение зависимости вязкости отвальных шлаков медной плавки от состава и температуры // Цв. металлы. 1984. № 7.
10. Металловедение и термическая обработка стали. Т. 1. М., 1983.
11. Циммерман Р., Гюнтер К. Металлургия и металловедение. М., 1982.
12. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., 1966. Т. 5.
13. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., 1967.
14. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М., 1969.