

к.г.н. Шубин Ю. П.,  
к.и.н. Бровендер Ю. М.  
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина, [quazz@kftl.lg.ua](mailto:quazz@kftl.lg.ua))

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫПЛАВКИ МЕДИ

*Рассмотрены особенности дифференциации примесных химических элементов внутри слитков меди экспериментальных плавок, а также обобщены данные по характеру перераспределения примесных химических элементов по продуктам металлургического производства (металл, штейн, шлак) на базе экспериментальных и археологических данных. Предложено учитывать процессы стратификации примесных элементов в металле при выделении химико-металлургических групп древнего металла с целью решения вопроса о его увязки с конкретной минерально-сырьевой базой.*

**Ключевые слова:** элементы-примеси, медь, выплавка, руда, стратификация, эксперимент, металлургический цикл.

Роль металла в развитии цивилизации уникальна по своему всеохватывающему влиянию на все сферы жизни общества. Освоение практически неизвестного в природе материала — металла, со временем кардинальным образом изменило материально-техническую базу производственной деятельности людей, как, впрочем, и всю материальную среду обитания человека. В этом смысле актуальность проблематики древнего металлопроизводства, особенно ранних этапов развития эпохи металла, очевидна.

Центральное место в изучении древней металлургии, как одной из важнейших технологических (производственных) операций (циклов) в системе металлопроизводственной деятельности [1, 2] занимают вопросы, связанные с возможностью привязки продукции древней металлообработки к минерально-сырьевой базе [3–15]. Иными словами, до сих пор актуальным продолжает оставаться вопрос, насколько различия химизма руд из разных рудопроявлений 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 восточноевропейских древностей методом спектрального анализа явился Е. Н. Черных. Выделенные им

химические группы металла дали возможность исследователю связывать его с минерально-сырьевой базой. В дальнейшем, разработки Е. Н. Черных, легли в основу исследовательских построений большинства археологов. Своеобразной аксиомой явилось представление о кавказских источках мышьяковой бронзы эпохи позднего энеолита — средней бронзы. Проблематичнее оказалась привязка металла группы медистых песчаников (МП), представленная южноуральскими и донбасскими месторождениями и рудопроявлениями.

В последнее время появляются исследования, подвергающие сомнению возможности метода спектрального анализа в решении проблемы минерально-сырьевой базы [7, 8, 11, 14], что в значительной степени, особенно в последнее время, обусловлено активно ведущимся экспериментальным моделированием металлургического цикла производственной деятельности и изучения перераспределения при этом примесных элементов [1, 2, 16–18].

Так, на базе руд Картамышского рудопроявления Донбасса, установлены элементы-примеси, которые закономерным образом перераспределяются в металлургическом процессе [18, 19], что дает возможность в определенной степени пролить свет на интересующую нас проблему [17]. При этом параллельно осуществляются исследования свидетельств древнего ме-

таллургического производства, а также материалов экспериментальных медеплавильных плавок, выполненных в широком диапазоне вариаций вещественного состава исходного сырья (окисные, сульфидные руды, без флюсов и с флюсами разного состава, разного диапазона температур, скорости нагревания и т.д.) [1, 18–21].

Микронзондовые исследования археологических и экспериментальных шлаков, штейнов, медных слитков позволили установить присутствие многочисленных включений иных фаз, в т.ч. металлических и интерметаллических внутри них, что дает возможность по-новому рассматривать металл и изделия из него. Даже общее макроскопическое рассмотрение слитков экспериментальных плавок позволило установить элементы зональности [18].

Стратификация вещества в полученном слитке экспериментальной плавки наблюдается даже невооруженным глазом — над слитком установлена рубашка из не восстановленной меди, представленной халькозином, а в нижней части слитка — свинцовой пленкой. 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 [22]. Аналогичные наблюдения были получены коллективом украинских коллег, изучивших характер распределения примесей в разных слоях экспериментального слитка [13]. Выявленный фактор неоднородности вещества даже в рамках одного расплава, к сожалению, в дальнейшем не был в достаточной степени осмыслен, что в итоге, зачастую приводило к искаженной картине праисторических реалий [18].

Как известно, ранее, Е. Н. Черных выделил шесть типов бронз по спектру и уровню содержания элементов-примесей [5, 23, 24]. По мнению исследователя, повышенные содержание 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.

Известный российский специалист в области металлообработки эпохи энеолита-бронзы восточноевропейской степи и лесостепи Н. В. Рындина совместно с А. Д. Дегтяревой выделили семь химико-металлургических групп металла, причем, как считают исследователи, значимые, бронзообразующие содержания примесных элементов (мышьяк, сурьма, олово) начинаются от десятых долей процента и выше [25].

На базе руд Картамышского рудопроявления Донбасса, авторами проведена серия экспериментальных плавок [2], результатом чего явилось получение монолитных слитков 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 рентгено-спектральному анализу (спектрометр ARL 9900) в Центральной лаборатории Алчевского металлургического комбината корпорации ИСД (аналитик Н. В. Тарасов). Анализ перераспределения примесных элементов в слитке-продукте плавки черновой меди (эксперимент 2 2008г), а также в слитке черновой меди (эксперимент 3 2008г и 5 2007г) позволил установить следующее. Максимально выраженная стратификация элементов отмечена в слитке «чистой» плавки — в донной части слитка в три раза увеличивается содержание Sb, в тысячу раз Pb, в семьдесят раз As, в четыре раза Cl, в двести раз Ba, в триста раз уменьшается содержание фосфора и в восемьдесят пять раз уменьшается содержание никеля.

## МЕТАЛУРГІЯ

Таблица — Содержания 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 2008г верх	0,07	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,025	<0,0001	0,03	0,0085	-
Эксперимент 2 2008г низ	0,200	0,11	0,0067	<0,0001	0,098	0,019	<0,0001	<0,0001	-
Эксперимент 3 2008г верх	0,088	<0,0001	<0,0001	0,035	0,046	-	<0,0001	-	-
Эксперимент 3 2008г низ	<0,0001	<0,0001	0,0086	<0,0001	<0,0001	-	0,043	-	-
Эксперимент 5 2007г верх	0,073	0,15	0,013	0,014	0,0076	-	-	-	0,007
Эксперимент 5 2007г низ	<0,0001	0,16	<0,0001	0,024	0,0300	-	-	-	-

В слитках черновой меди отмечено увеличение содержания As в донной части слитка (эксперимент 3 2008г) в восемьдесят шесть раз, и в верхней части слитка (эксперимент 5 2007г) в сто тридцать раз; увеличение Sb в верхней части слитков в семьсот раз; увеличение содержания Sn в донной части в два раза (эксперимент 5 2007г) и в верхней части слитка в триста восемьдесят раз (эксперимент 3 2008г), в семьдесят раз V (эксперимент 5 2007г), в четыреста шестьдесят раз больше Cl (эксперимент 3 2008г), в четыре раза меньше Cl (эксперимент 5 2007г), в четыреста тридцать раз меньше фосфора (эксперимент 3 2008г).

Важнейшим условием для получения достоверной информации при определении содержаний примесных элементов является выбор достаточно чувствительного лабораторного метода исследования [14]. Проведенные нами исследования, в т.ч. и сопоставление результатов анализов, полученных разными методами, показали, что наиболее достоверная информация для объективных научных построений может быть получена при помощи рентгеноспектрального анализа.

При изучении вещественного состава исходных руд и продуктов их переработки исследователями традиционно продолжает применяться спектральный анализ с использованием стандартных образцов, а также построением графиков зависимости интенсивности пиков на спектрограмме от содержания примесного элемента. Этот вид анализа требует предварительной тщательной подготовки для определения содержаний примесей в каждом виде анализируемого вещества. Даже при проведении подобных предварительных работ спектральный анализ позволяет определить лишь порядок содержания примесного элемента. Дублирование спектрального анализа рентгеноспектральным анализом одних и тех же проб показало плохую сходимость результатов, что вынудило нас отказаться от использования результатов спектрального анализа для дальнейшего рассмотрения.

При изучении стратификации примесей в расплаве меди и полученном из него металле необходимо учитывать, что примесные элементы могут находиться в тонкорассеянном виде в матрице меди, а также в виде включений инородных фаз сульфид-

дов, силикатов, окислов и (особенно в черновой меди). Вероятно, именно с этим фактом связано отсутствие закономерности концентрации некоторых примесных элементов в верхней и нижней части слитка. Так, в эксперименте 3 2008 г мышьяк концентрируется в нижней части слитка меди (содержание увеличивается в 86 раз), а в эксперименте 5 2007 г мышьяк концентрируется уже в верхней части слитка меди (концентрация увеличивается в 130 раз). Подобное разнообразие также отмечено для Sb, Sn, Cl, P.

Этап выплавки металла из руды или плавки самого металла, а также технология металлургического процесса существенно влияют на характер перераспределения примесей. Последняя включает в себя, прежде всего режим нагревания и охлаждения, объём выплавленного металла, а также форму слитка (прежде всего его мощность) [1].

Полученные нами результаты исследований показали, что в процессе металлургического передела происходит дифференциация химических элементов внутри

расплава с существенными изменениями содержания (до сотен, тысяч раз). Это приводит к формированию слитков и металлических изделий с разной картиной примесных элементов. Как становится понятным, 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.

### Библиографический список

1. Бровендер Ю. М. Экспериментальное моделирование производственной деятельности на базе руд Картамышского рудопроявления (предварительные результаты исследований) / Ю. М. Бровендер // *Проблеми гірничої археології (матеріали VI-го Міжнародного Картамиського польового археологічного семінару)*. — Алчевськ, 2007. — С. 77–89.
2. Бровендер Ю. М. Опыт экспериментальных исследований при выплавке меди из руд Картамышского рудопроявления Донбасса / Ю. М. Бровендер // *Экспериментальная археология. Взгляд в XXI век.* / Ульяновск: Обл. типография «Печатный двор», 2013. — С. 127–152.
3. Черных Е. Н. История древнейшей металлургии Восточной Европы / Е. Н. Черных. — М.: Наука, 1966. — 142 с.
4. Черных Е. Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья / Е. Н. Черных. — М.: Наука, 1970. — 177 с.
5. Черных Е. Н. Древняя металлообработка на Юго-Западе СССР / Е. Н. Черных. — М.: Наука, 1976. — 302 с.
6. Черных Е. Н. Каргалы. Т. V: Каргалы: феномен и парадоксы развития. Каргалы в системе металлургических провинций / Е. Н. Черных. — М.: Языки славянской культуры, 2007. — 200 с.
7. Галибин В. А. Древние сплавы на медной основе / В. А. Галибин // *Древние памятники Кубани*. — Краснодар, 1990. — С. 175–182.
8. Галибин В. А. Особенности состава находок из цветного и благородного металла из памятников Северного Кавказа эпохи ранней и средней бронзы / В. А. Галибин // *Древние культуры Прикубанья*. — Ленинград, 1991. — С. 59–62.
9. Селимханов И. Р. К истории освоения человеком металлов и сплавов на Кавказе / И. Р. Селимханов // *Археология и естественные науки*. — М.: Наука, 1965. — С. 138–145.

10. Татаринов С. И. Древние горняки-металлурги / С. И. Татаринов. — Славянск: Печатный двор, 2003. — 131 с.
11. Chernyh L. Spektralanalyse und Metallverarbeitung in den fruh- und metallbronzezeitlichen Kulturen der ukrainischen Steppe als Forschungsproblem /L.Chernyh // Eurasia Antiqua. — Band 9, 2003. — p. 27–62.
12. Клочко В. И. Metallургическое производство в энеолите-бронзовом веке В. И. Клочко, С. С. Березанская, Е. В. Цвек, С. Н. Ляшко // Ремесло эпохи энеолита — бронзы на Украине. — К.: Наук. думка, 1994. — С. 96–132.
13. Клочко В. И. Древний цветной металл Донбасса как показатель геохимических особенностей медных руд региона / В. И. Клочко, В. И. Маничев, И. Н. Бондаренко // Проблемы эпохи бронзы Великой Степи. — Луганск: Глобус, 2005. — С. 111–123.
14. Бровендер Ю. М. К вопросу о методологии исследования металлургии эпохи палеометалла / Ю. М. Бровендер, Ю. П. Шубин // МДАСУ. — Луганськ: Вид-во СНУ, 2008. — №8. — С. 83–87.
15. Основы геоархеологии / В. В. Зайков, А. М. Юминов, Е. В. Зайкова, А. Д. Таиров. — Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. — 263 с.
16. Шубин Ю. П. Факторы, влияющие на эффективность металлургического передела медных руд / Ю. П. Шубин // Проблеми гірничої археології: Матеріали VI-го Міжнародного Картамиського польового археологічного семінару. — Алчевськ, 2007. — С. 89–91.
17. Бровендер Ю. М. Опыт комплексного изучения памятников производственной деятельности Донецкого горно-металлургического центра эпохи бронзы / Ю. М. Бровендер, Ю. П. Шубин // Донецька археологічна збірка. — Донецьк: Вид-во Донецьк. нац. ун-ту, 2012. — № 16. — С. 108–113.
18. Шубин Ю. П. Некоторые аспекты изучения вещественного состава продуктов металлургического производства эпохи поздней бронзы / Ю. П. Шубин, Ю. М. Бровендер // Проблеми гірничої археології: Матеріали IX-го Міжнародного Картамиського польового археологічного семінару. — Алчевськ, 2013. — С. 114–120.
19. Бровендер Ю. М. К вопросу о закономерностях перераспределения химических элементов в процессе металлургического передела медных руд в эпоху бронзы (по результатам экспериментальных плавов и археологическим данным Картамышского археологического микрорайона Бахмутской котловины Донбасса) / Ю. М. Бровендер, Ю. П. Шубин // Проблеми гірничої археології: Матеріали VII-го Міжнародного Картамиського польового археологічного семінару. — Алчевськ, 2009. — С. 90–96.
20. Саврасов А. С. Эксперименты по выплавке меди 2001–2002гг. (по археологическим свидетельствам Картамыша) / А. С. Саврасов // Исторические и футурологические аспекты развития горного дела. — Алчевск, 2005. — С. 163–175.
21. Саврасов А. С. Исследование химического и фазового состава медной руды и медесодержащих шлаков эпохи бронзы из района Восточной Украины / А. С. Саврасов // Проблеми гірничої археології: матеріали II-го Міжнародного Картамиського польового археологічного семінару. — Алчевск, 2005. — С. 268–271.
22. Наумов Д. В. Химический состав металлических предметов Самарского клада / Д. В. Наумов, С. С. Миняев // Новый клад прикубанских бронз из Ростовской области // КСИА. — №132. — М.: Наука, 1972. — С. 89–91.
23. Черных Е. Н. Металл Мосоловского поселения / Е. Н. Черных, С. В. Кузьминых // Поселения срубной общности. — Воронеж: ВГУ, 1989. — С. 5–14.
24. Черных Е. Н. Медь из Хвалынских могильников и ее параллели (по данным спектрально-аналитических исследований) / Е. Н. Черных // Хвалынские энеолитические могильники и хвалынская энеолитическая культура. Исследования материалов. — Самара: Поволжье, 2010. — С. 219–233.
25. Рындина Н. В. Поселения срубной общности / Н. В. Рындина, А. Д. Дегтярева // — Воронеж: ВГУ, 1989. — С. 14–39.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. ДонГТУ Новохатским А. М.,  
д.и.н., проф. ДУКМА Клочко В. И.

Стаття поступила в редакцію 11.03.14.

**к.г.н. Шубін Ю. П., к.і.н. Бровендер Ю. М.** (ДонДТУ, м. Алчевськ, Україна, [quazz@kdl.lg.ua](mailto:quazz@kdl.lg.ua))

### **РОЗПОДІЛ ЕЛЕМЕНТІВ-ДОМІШОК У ПРОЦЕСІ ВИПЛАВКИ МІДІ**

*Розглянуті особливості диференціації домішкових хімічних елементів всередині злитків міді експериментальних плавок, а також узагальнені дані щодо характеру перерозподілу домішкових хімічних елементів по продуктах металургійного виробництва (метал, штейн, шлак) експериментальних плавок і археологічних матеріалів. Запропоновано враховувати процеси стратифікації домішкових елементів у металі при виділенні хіміко-металургійних груп палеометалу, а також при вирішенні питань прив'язки його до мінерально-сировинної бази.*

**Ключові слова:** елементи-домішки, мідь, виплавка, руда, стратифікація, експеримент, металургійний цикл.

**Shubin Yu. P. Candidate of Geological Sciences, Brovender Yu. M. Candidate of Historical Sciences** (DonSTU, Alchevsk, Ukraine, [quazz@kdl.lg.ua](mailto:quazz@kdl.lg.ua))

### **DISTRIBUTION OF ADDITION ELEMENTS IN COPPER MELTING PROCESS**

*The features of chemical differentiation of impurity elements within the experimental heats of copper ingots are considered and the nature of the impurity redistribution of chemical elements in metallurgical products (metal, matte, slag) on the basis of experimental and archaeological data are summarized. It is proposed to take into consideration the stratification processes of impurity elements in the metal in the selection of chemical and metallurgical groups of ancient metal in order to solve the problem of its linking to a specific resource base.*

**Key words:** trace elements, copper smelting, ore, stratification experiment, metallurgical cycle.