

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЛАВЛЕНИЮ ДРЕВНИХ ШЛАКОВ БРОНЗОЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗ ПОСЕЛЕНИЯ КАМЕННЫЙ АМБАР (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

*Анкушев М.Н., Рыжков В.М., Зайков В.В., Котляров В.А.*

Институт Минералогии УрО РАН, г. Миасс, [ankushev\\_maksim@mail.ru](mailto:ankushev_maksim@mail.ru)

В шлаках, найденных на поселениях бронзового века на Южном Урале, часто присутствуют включения хромшпинелидов [Григорьев и др., 2005; Зайков и др., 2011а]. Их источником являются медные руды в гипербазитах.

Цели работы – определение температуры плавления древних шлаков и оценка влияния шлакового расплава на состав включений хромшпинелидов. В качестве исходного материала взяты образцы шлаков с поселения бронзового века Каменный Амбар и хромитовая руда из жильного рудного тела месторождения Владимир.

Металлургические шлаки с поселения Каменный Амбар хорошо изучены, данные по минералогическому и химическому составу были опубликованы в археологических изданиях [Зайков, 2011а; Анкушев, 2012]. Они представлены хромит- и халькозинсодержащими разностями.

Образцы шлаков предварительно были изучены с помощью метода оптической микроскопии (микроскоп Axiolab Carl Zeiss) для выявления хромитовых и халькозиновых включений. Для проведения экспериментальных плавок шлак был измельчен до фракции 0,4-1 мм. Измельченный шлак и хромитовый концентрат помещались в алундовый тигель. Плавка проводилась в муфельной печи с силитовыми нагревателями в воздушной среде. Наблюдения за температурой и состоянием образца проводились в течение всего эксперимента. Измерение температуры проводилось посредством термопары и пирометра «Кельвин», что позволило измерять температуру непосредственно образца (расплава) в тигле. Максимально достигаемая температура в печи 1400 °С. Из полученных в результате экспериментов образцов были изготовлены аншлифы для изучения с помощью методов оптической и электронной микроскопии.

В ходе исследовательской работы было проведено 4 эксперимента с использованием разных типов металлургических шлаков и условий опыта.

*Таблица 1*

## Данные о проведенных экспериментах

№ эксп.	№ обр.	Добавки	Интервал наблюдений	Темп. плавл	Условия остывания
1	2051-718	Нет	через 100°С	1250-1320°С	На открытом воздухе
2	3255-718	Нет	через 100°С	1250-1320°С	В печи
3	2036-718	Хромитовый концентрат 1% от массы шлака	через 100°С	1250-1320°С	В печи
4	ЭП-13-4 (начальный 2036-718)	Хромитовый концентрат 5% от массы шлака	50°С	1285°С	В печи

Эксперимент плавления древнего металлургического шлака №1 (обр. 2051-718): в результате воздействия шлакового расплава, зерна хромшпинелидов, содержащиеся в шлаке

растрескались по периферии. Через зерна были проведены профили точек микрозондового анализа, который показал постепенное снижение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от центра к периферии зерна (от 56%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в центре зерна до 4% на периферии) и повышение содержания  $\text{FeO}$ . Содержание  $\text{MgO}$  изменяется слабо (8% в центральной части, 5% на периферии), содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  довольно постоянное и составляет 5%. Нахождение в металлургическом шлаке мелких медных королек и обломков халькозина обуславливает частичное наличие меди в составе хромшпинелида и хроммагнетита. Содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет 1%. В случае остывания образца на открытом воздухе (на алундовой подложке), он начинал активно растрескиваться на куски размером 0,5-1 см. В случае остывания образца в печи растрескивания не происходило. Учитывая, что найденные образцы шлаков на поселениях бронзового века достигают 10 см и более, можно предположить, что древние металлурги также оставляли шлак в печи до полного остывания.

Эксперимент плавления древнего металлургического шлака № 2 (обр. 3255-718): в хромшпинелидах также появляются радиальные трещины по периферии, более заметны концентрические зоны, распространение элементов схожее с предыдущим, содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  ниже и составляет 0,2-0,8%.

Эксперимент № 3 с добавлением 1% измельченного хромитового концентрата в шлак (обр. 2036-718). Для добавления хромшпинелидов в шлаковую массу взят образец из колонки разреза жильного тела хромитов (№ 871-1). Образец хромитовой руды ранее изучался методами оптической и электронной микроскопии. Выбирались неизменные хромитовые руды, без магнетитовых кайм, массивные. Состав хромита (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  49-50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17-19;  $\text{MgO}$  8-9;  $\text{FeO}$  23-24;  $\text{MnO}$  0,01-0,33;  $\text{TiO}_2$  0,4-0,5 [Зайков и др., 2011б]. Образец был измельчен до фракции 0,1-0,4 мм. Минерал на диаграмме Павлова соответствует алюмохромиту (рис 1). После проведения эксперимента на поверхности образца шлака при его затвердевании образовались полигональные агрегаты. При изучении образца оптическими методами установлено, что зерна хромита растрескались по периферии, образовались концентрические зоны (рис 2). Зерна разделяются на концентрические зоны, от центра к периферии происходит вынос  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и накопление  $\text{FeO}$ . Выделено 3 зоны: центральная зона А (субферрихромит), средние зоны В (феррихромит) и С (хроммагнетит) и пограничная зона D (алюмосодержащий магнетит). Содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  в хромшпинелидах выше, чем в предыдущих экспериментах, равномерное на площади всего зерна и составляет 4,3-4,5 %. В ядерной части зерна хромшпинелида находятся высокохромистые лейстовидные агрегаты состава (мас. %)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  57-65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15-17;  $\text{FeO}$  16-26;  $\text{MgO}$  0-0,5;  $\text{TiO}_2$  0,6-1,25. Исходя из химического состава, а также опираясь на работы предшественников [Баталева и др., 2012], можно предположить, что эти образования являются Al,Fe-содержащим эсколаитом.

Эксперимент № 4 с добавлением 5% измельченного хромитового концентрата (обр. ЭП-13-4). Содержание и распределение элементов в зернах хромшпинелидов схожи с предыдущим экспериментом. Также наблюдается развитие в ядерных частях зерен высокохромистых лейстовидных образований (эсколаита). Содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  находится в интервале 4-8%.

В ходе проделанной работы можно отметить следующее:

1. В результате воздействия высоких температур хромшпинелиды претерпевают сложные изменения состава, характеризующиеся постепенным уменьшением содержания хрома и алюминия от центра к периферии (ряд субферрихромит – феррихромит – хроммагнетит – магнетит).
2. Физическое воздействие характеризуется растрескиванием зерна по периферии. Возможно, при более длительном воздействии температуры будет наблюдаться полное разрушение зерна и образование хроммагнетитовой «каши», часто наблюдаемой в древних металлургических шлаках.
3. Температура плавления древнего металлургического шлака составляет 1285 °С.

4. Наличие в древних шлаках обломков халькозина и медных корольков при расплавлении обуславливает поглощение и равномерное распределение меди в зернах хромшпинелидов.

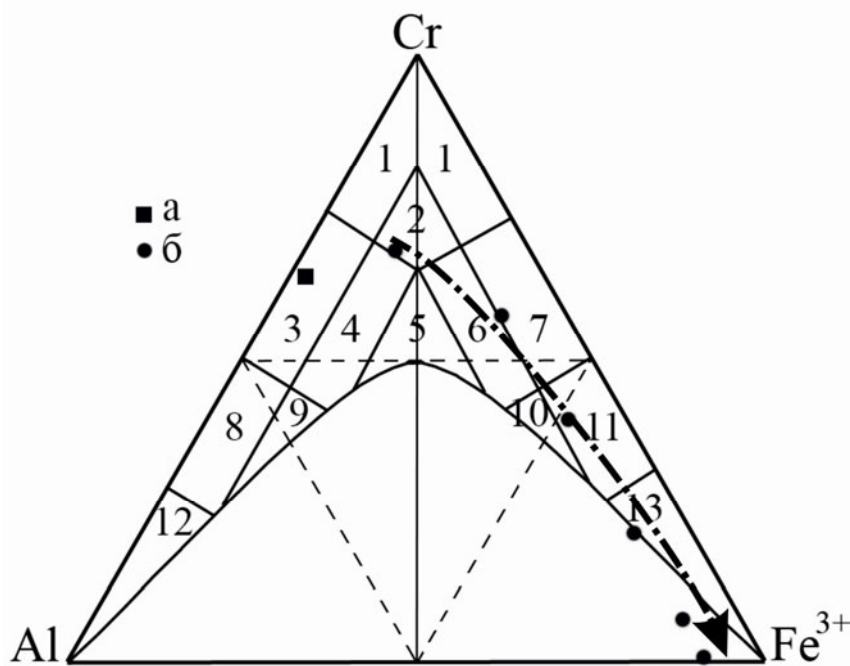


Рисунок 1 – Диаграмма состава хромшпинелидов: а – хромиты месторождения Владимир, б – состав хромшпинелидов после эксперимента. Стрелкой обозначены изменения состава хромшпинелида от центра к периферии. Поля составов хромшпинелидов: 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – алюмохромит, 4 – субферриалюмохромит, 5 – ферриалюмохромит, 6 – субалюмоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихропикотит, 10 – субалюмохроммагнетит, 11 – хроммагнетит, 12 – пикотит, 13 – магнетит

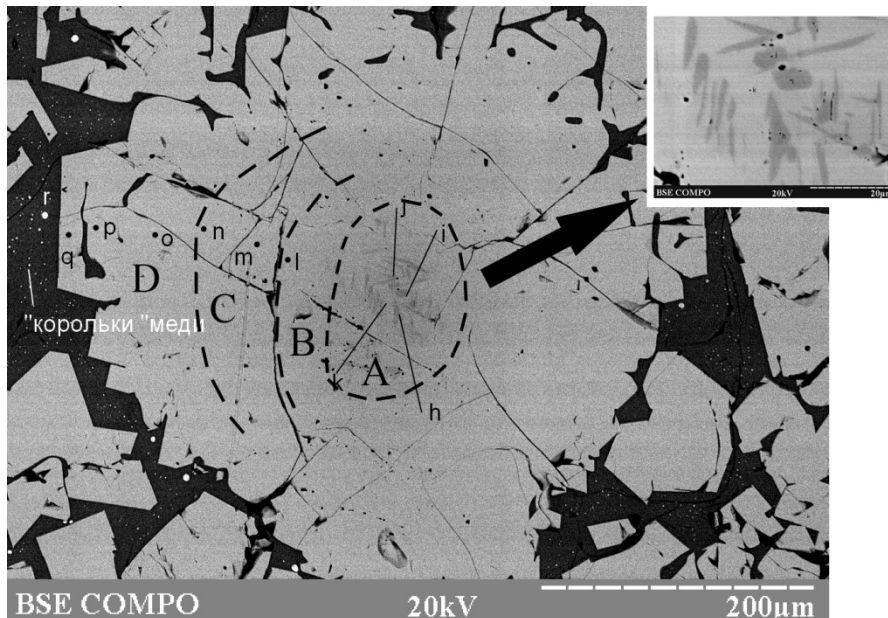


Рисунок 2 – Концентрические зоны в зерне хромшпинелида. Справа увеличенное изображение центральной части зерна с высокохромистыми лейстами. Фото РЭМ

*Работа поддержана междисциплинарным проектом 12-М-456-2024 и грантом молодых ученых УрО РАН. Авторы благодарны за помощь В.А. Попову.*

## Литература

1. *Анкушев М. Н., Зайков В. В.* Методики изучения древних металлургических шлаков (на примере поселения бронзового века Каменный Амбар (Южный Урал)) // Вопросы истории и археологии Западного Казахстана. № 17. Т. 2. Уральск. 2012. С. 55-59.
2. *Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В.* Условия образования Ст-пиропа и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование // Доклады РАН. Т. 442. № 1. 2012. С. 96-101.
3. *Григорьев С.А., Дунаев А.Ю., Зайков В.В.* Хромшпинелиды как индикатор источника медных руд для древней металлургии // Доклады РАН. Т. 400. № 2. 2005. С. 228-232.
4. *Зайков В.В.* Хромитсодержащие шлаки и руды археологического микрорайона Каменный Амбар (Южный Урал) // Диалог городской и степной культур на евразийском пространстве. Материалы 5 Международной конференции, посвящённой памяти Г.А. Фёдорова-Давыдова. 2-6 октября 2011 года. Астрахань. 2011. С. 300-303.
5. *Зайков В.В., Юминов А.М., Зайкова Е.В., Таиров А.Д.* Основы геоархеологии. Челябинск: ЮУрГУ. 2011. 263 с.
6. *Зайков В.В., Самойлова О.В., Юминов А.М., Белогуб Е.В.* Лаурит и самородное золото в хромитовых рудах Варшавского рудного поля (Ю. Урал) // Минералогия Урала – 2011. VI Всероссийское совещание (Миасс, 22–26 августа 2011 г.). Миасс-Екатеринбург: УрО РАН. 2011. С. 108-111.