

«Утверждаю»  
И.о. директора Института геологии и геохимии УрО РАН  
Канд. геол.-мин. наук Т.А. Осипова



4 февраля 2020 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

### на диссертацию М.Н. Анкушева «МИНЕРАЛОГИЯ ШЛАКОВ ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ»

*представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук  
по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография*

Диссертация М.Н. Анкушева посвящена проблеме комплексного изучения минералого-геохимическими методами шлаков древних металлургических производств на территории Южного Зауралья в бронзовом веке.

Актуальность исследований обусловлена необходимостью решения междисциплинарной геоархеологической и археометаллургической задачи реконструкции цикла добычи, транспортировки и передела медных руд в бронзовом веке на Урале. Естественнонаучные методы активно и весьма успешно используются в исследованиях археологических объектов и артефактов уже на протяжении нескольких десятилетий, позволяя значительно расширить диапазон извлекаемой из них информации.

Диссертационная работа развивает данное направление на базе коллекции образцов древних шлаков и руд из Зауральского горно-металлургического центра (ГМЦ), который является одним из трех крупнейших ГМЦ бронзового века на территории Южного Урала. Для исследования металлургических шлаков Южного Зауралья были выбраны образцы, отобранные на поселениях синташтинского периода позднего бронзового века – Сарым-Саклы, Левобережное, Устье и Каменный Амбар. Шлаки алакульского периода позднего бронзового века исследовались по образцам из поселений Каменный Амбар, Коноплянка, Кацбах 6.

Выбор объектов для исследования обусловлен тем, что шлаки имеют ключевое значение для изучения системы древнего производства металлов, поскольку обычно они привязаны к археологическому культурному слою, в контексте которого были произведены, в отличие от, например, изделий, которые могли быть импортированы. Минеральный состав и геохимические особенности шлаков позволяют выявить состав рудного протолита, определить технологические параметры и условия металлургического передела, включая температурные режимы, применяемые реагенты и флюсы, химизм металла, выплавленного с их участием. Особенности состава реликтовых минералов в шлаках могут указывать на типы минеральных месторождений, а иногда и на конкретный источник вещества.

Автором диссертации решаются три основные задачи с целью определения исходного протолита и источников сырья древней металлургии в Зауральском ГМЦ:

- 1) минералого-геохимическая характеристика и типизация металлургических шлаков важнейших археологических памятников Зауральского ГМЦ;
- 2) установление онтогенических особенностей порообразующих минералов шлаков, отражающих особенности их кристаллизации;
- 3) исследование рудного сырья, естественных и техногенных легирующих примесей и флюсовых добавок, установление типов месторождений, использовавшихся в бронзовом веке.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложенных на 120 страницах. Список литературы содержит 148 наименований, из которых 52 – зарубежные источники.

В первой главе приводится обзор литературных источников, посвященных геолого-минералогической и археологической изученности древних шлаков и их аналогов, современным подходам к изучению их вещественного состава, а также дается археологическая характеристика объектов исследования.

Вторая глава посвящена описанию результатов изучения минералогии, химического состава, в том числе рассеянных элементов, древних металлургических шлаков Южного Зауралья с применением методов оптической и сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа, а также масс-спектрометрии с лазерной абляцией, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов.

В третьей главе рассмотрены вопросы химической зональности оливина из шлаков, особенности их структуры по данным рамановской спектроскопии и дифракции отраженных электронов (EBSD). В ней описаны результаты экспериментального плавления металлургических шлаков бронзового века; предприняты попытки оценки температуры кристаллизации шлаков, а также предложены схемы кристаллизации хромит- и сульфидсодержащих шлаков.

Четвертая глава посвящена исследованию потенциальных источников рудного сырья (месторождения колчеданного, скарнового, медно-порфинового и плутоногенно-гидротермального генезиса Зауральского горно-металлургического центра) и технологических особенностей металлургии бронзового века в Южном Зауралье.

В заключении обосновывается типизация древних металлургических шлаков Южного Зауралья и их соотнесение с различными историческими периодами Зауральских археологических памятников: хромитсодержащий тип соответствует синташтинско-петровскому периоду, а сульфидсодержащий тип - срубно-алакульскому.

По результатам диссертационной работы автором сделано несколько важнейших выводов, позволяющих охарактеризовать источники сырья древней металлургии в Зауральском ГМЦ с использованием выявленных комплексных минералого-геохимических критериев и маркеров:

1. Оливины шлаков, кристаллизующиеся из металлоносного расплава, значительно отличаются по содержанию элементов-примесей от природных глубинных аналогов, при этом характер зональности и распределения многих элементов в минерале в целом соответствует природным аналогам. Содержание РЗЭ в оливинах шлаков намного выше, чем в природных аналогах, что может объясняться использованием при плавке карбонатных (известняки) и фосфатных (кости животных) флюсов, о чём также говорят повышенные содержания Са и Р.

2. Для оливинов хромитсодержащих шлаков установлена следующая схема кристаллизации: сначала из расплава формируется фаялит с большим количеством форстеритового минала, образуя центральную часть зерен, потом, со снижением температуры, вокруг зёрен образуется фаялитовая кайма, затем скелетные агрегаты магнетита, заполняющие трещины и пустоты в срастаниях, последним происходит закалка стекла и затвердевание металлических фаз меди.

3. Схема кристаллизации сульфидсодержащих шлаков: сначала из расплава формировались цепочки скелетных кристаллов фаялита, затем ксеноморфные агрегаты вюститита и магнетита, в конце происходила закалка стекла и затвердевание металлических фаз меди и бронзы.

4. Реликтовые включения, химический состав и рассеянные элементы в шлаках показывают, что источником сырья для хромитсодержащих разновидностей синташтинского времени служила зона окисления медных месторождений, приуроченных к ультрабазитовым массивам Главного Уральского и Восточного Уральского разломов, руды которой представлены преимущественно малахитом и азурином.

5. Сульфидсодержащие разновидности шлаков алакульского периода соответствуют переработке медных руд из зоны вторичного сульфидного обогащения с меньшей долей литофильного субстрата, характерных для колчеданных, скарновых и медно-порфириновых месторождений.

**Достоверность** результатов, представленных в диссертации, не вызывает сомнений.

Она подтверждается применением современного аналитического оборудования, подробное описание которого с указанием операционных параметров и использованных для градуировки и контроля качества стандартных образцов дается во введении, а также современного программного обеспечения Siroquant (для рентгенофазового анализа) и Iolite (для обработки данных ЛА-ИСП-МС), традиционно используемого мировым сообществом аналитиков. Автором изучено около 300 образцов металлургических шлаков, из которых изготовлено около 100 аншлифов и 10 шлифов. Выполнено более 500 анализов рентгенофлуоресцентным методом с применением портативного РФА-спектрометра, более 500 методом электроннозондового анализа, по двум представительным образцам зональных оливинов из шлаков получены карты высоколокального распределения параметров КР-рассеяния (рамановские карты) и картины EBSD, по пяти - карты ЛА-ИСП-МС. Порядка 30 проб шлаков проанализировано методами ИСП-МС и атомной абсорбции.

**Личный вклад** автора состоит в участии в раскопках археологических памятников, отборе образцов из коллекций артефактов, пробоподготовке, участии в аналитических работах и интерпретации результатов анализов.

**Практическая ценность** работы состоит в возможности использования разработанных подходов при археологических изысканиях и прикладных археологических работах, воссоздании уровня развития материальной культуры бронзового века на Южном Урале, а также на разнообразных археологических памятниках Евразии и мира.

**Научная новизна** заключается в том, что впервые для уникальных археологических памятников бронзового века на Южном Урале описаны минералого-геохимические особенности шлаков с использованием современных методов исследования. Впервые для региона выполнена интерпретация геолого-геохимических особенностей шлаков с выводами о температурных параметрах процесса плавки и типах используемых руд. Предложены геохимические критерии для определения источников сырья.

#### **Защищаемые положения:**

Первое защищаемое положение обосновано в полной мере. Наличие двух групп шлаков хорошо обосновано петрографически, подтверждается иллюстрациями и многочисленными аналитическими данными. Охарактеризованы расплавные включения (штейн) для выделенных и описываемых типов шлаков. Показано, что процессы пирометаллургической переработки руд бронзового века, естественно, для условий плавки того периода, характеризовались неполнотой переработки исходного материала и в шлаках распространены фрагменты исходных руд и вмещающих пород, позволяющие достаточно уверенно идентифицировать генетический тип источников сырья. Ценным наблюдением является характеристика особенностей фаялитов, образующихся в процессе выплавки меди. Заявляемые критерии определения источников сырья обоснованы значительным объемом данных.

Второе защищаемое положение посвящено описанию последовательности кристаллизации в системе форстерит - фаялит. Делаются выводы о причинах наблюдаемой зональности фаялитов и ориентировочных температурах плавки двух выделяемых типов шлака, следующие из равновесий солидус –ликвидус диаграмм форстерит - фаялитовых расплавов. На базе известных данных плавкости в системе форстерит – фаялит сделано исследование вероятных температур металлургического процесса. Обоснованно оговаривается приблизительность получаемых данных, учитывая подшихтовку материала при плавке, с вытекающими смещениями равновесий.

Обоснованность предположения о подшихтовке основательно подтверждена химическими спектрами штейна и фаялита. Это положение также можно считать доказанным.

Третье защищаемое положение базируется на общепринятом методическом подходе, связанном с выявлением возможных источников руды для плавки по характерным реликтам исходных пород в шлаке. Он позволил дать анализ использования выделенных типов шлаков в различных поселениях бронзового века разных периодов. Положение доказано.

Работа богата иллюстративным материалом хорошего качества. В таблицах с результатами анализов представлены исчерпывающие данные, доступные для оценки их качества и достоверности.

Ниже приводим замечания по диссертационной работе:

Хотелось бы получить ответ на вопросы:

1. Можно ли на основании полученных автором данных судить об окислительно-восстановительных режимах и температуре плавки руды? Может ли быть зафиксирована разница в технологиях металлургических плавок в различных культурах в пределах одного местонахождения?

2. Были ли попытки установить генетические взаимоотношения между рудой и шлаком изотопными методами?

3. Можно ли с помощью предложенных в работе критериев оценить тип исходной руды для выплавки металла и проследить, как изменялся источник руды на одном местонахождении в течение длительного времени и связать это с последствиями антропогенной деятельности человека по добыче и переработке руды?

4. Не встречались ли образцы шлака, не укладывающиеся в предложенную типизацию, возможно выплавленные из импортированной руды неместного происхождения?

5. С какой погрешностью и пределами обнаружения были измерены содержания примесных элементов Cu, S, Mn в стеклах хромитсодержащих шлаков с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3? Как определялась степень окисления Cu?

6. В хромшпинелидах исследованных шлаков настолько сильно варьирует содержание Fe, что существенная часть его находится не только в двух-, но и в трехвалентном состоянии. В таблице 2.5 с составами хромшпинелидов не приводится расшифровка, что означает « $\Sigma\text{FeO}$ ». Как рассчитывался этот параметр?

7. Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) в зональных зернах оливина явно демонстрируют вариацию соотношения интенсивностей, ширин и положений колебательных линий (рис. 3.6., 3.7.), причинами которых могут быть различие химического состава, дефектности и ориентации кристаллической решетки. Наблюдаемые изменения интенсивности линий  $815\text{ см}^{-1}$  и  $840\text{ см}^{-1}$  могут определяться различием ориентировки, а не только дефектностью структуры. Сопоставлялась ли ориентация кристаллической решетки в центральной, промежуточной и периферийной частях зерен оливина по данным дифракции отраженных электронов (EBSD); насколько она различается? Вклад какого из факторов в уширение и сдвиг линий КР-спектров в выделенных зонах исследованных оливинов более существенный – соотношение Fe/Mg или нехарактерные для оливина примеси и включения стекла?

В целом диссертационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основе выполненных исследований разработаны комплексные минералого-геохимические критерии и маркеры для определения источников медного сырья для металлургии бронзового века.

Работа М.Н. Анкушева вносит значимый вклад как в минералогии и геохимию техногенных объектов, так и в археологию бронзового века на Урале и, несомненно, является одной из первых междисциплинарных работ, беспрецедентной по объему исследованных образцов и выполненных анализов, объединяющих усилия минералогов, археологов и аналитиков в области геоархеологии и археометаллургии Южного Урала в бронзовом веке.

Защищаемые в диссертации положения обоснованы в достаточной мере и опубликованы в 16 статьях и материалах конференций, в том числе в 6 статьях в журналах по списку ВАКа, а также в главе англоязычной монографии, изданной в Германии. Результаты исследований многократно докладывались на совещаниях всероссийского и международного уровня.

Исследования проводились в рамках госбюджетной темы Института минералогии УрО РАН и были поддержаны двумя грантами РФФИ и одним РНФ. Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы.

Считаем, что квалификационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к

кандидатским диссертациям, а М.Н. Анкушев достоин присуждения степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 –минералогия, кристаллография.

Главный научный сотрудник  
лаборатории геохимии и  
рудобразующих процессов ИГГ УрО РАН,  
доктор геол.-мин. наук

*В.В. Мурзин*

Старший научный сотрудник  
лаборатории геохимии и  
рудобразующих процессов ИГГ УрО РАН,  
канд. геол.-мин. наук

*В.Ф. Рябинин*

Старший научный сотрудник  
Заведующий лабораторией физики минералов и  
функциональных материалов ИГГ УрО РАН,  
канд. геол.-мин. наук

*Д.А. Замятин*

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании ученого совета ИГГ УрО РАН 4 февраля 2020 года. Протокол №2 от 04.02.2020.

Председатель ученого совета,  
канд. геол.-мин. наук

*Т.А. Осипова*

Ученый секретарь совета  
канд. геол.-мин. наук

*Е.В. Аникина*