

На правах рукописи



Анкушев Максим Николаевич

**МИНЕРАЛОГИЯ ШЛАКОВ ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ**

Специальность 25.00.05 – минералогия и кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научные руководители: **Зайков В.В.**
Белогуб Е.В.

Миасс-2019

Работа выполнена в Институте минералогии – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН)

Научные руководители:

Доктор геолого-минералогических наук
Зайков Виктор Владимирович

Доктор геолого-минералогических наук
Белогуб Елена Витальевна

Официальные оппоненты:

Брусницын Алексей Ильич
Доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой минералогии Санкт-Петербургского государственного университета

Кулькова Марианна Алексеевна
Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры геологии и геоэкологии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена

Ведущая организация: Институт геологии и геохимии УрО РАН им. А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург

Защита состоится: 26 февраля 2020 г. на заседании диссертационного совета Д 002.122.02 Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГЕМ РАН:
<http://www.igem.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2020

Ученый секретарь диссертационного совета Чефранова Анна Викторовна



ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований обусловлена необходимостью изучения металлургических шлаков и реликтов руд древних поселений минералого-геохимическими методами для реконструкции цикла добычи, транспортировки и металлургического передела медных руд в бронзовом веке на Урале. Ключевое значение для изучения системы древнего производства металлов имеют шлаки, поскольку в большинстве случаев они привязаны к археологическому культурному слою, в контексте которого были произведены. 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. Изучение этих артефактов естественно-научными прецизионными аналитическими методами позволяет со значительной степенью достоверности установить типы рудных месторождений, которые разрабатывались в древности, а также особенности металлургического передела [Hauptmann, 2007; Addis et al., 2016]. На территории Южного Урала выделяется три крупных горно-металлургических центра (ГМЦ) бронзового века [Черных, 1970; Зайков и др., 2013]: Зауральский, Приуральский и Урало-Мугоджарский. Работа посвящена металлургическим шлакам Зауральского ГМЦ.

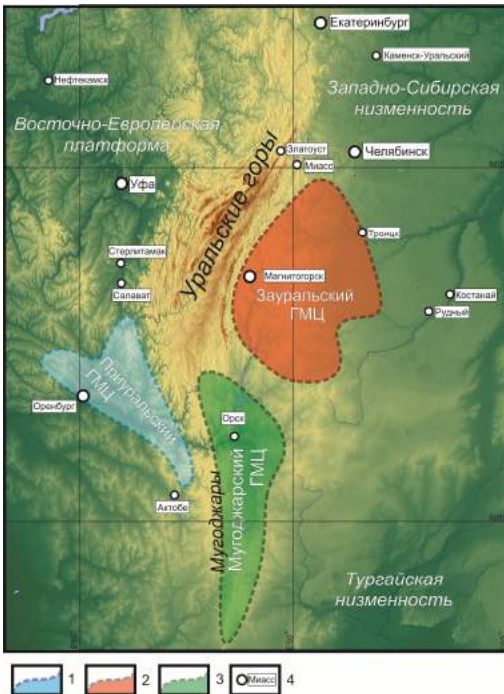


Рис. 1. Схема расположения горно-металлургических центров и основных культурно-исторических общностей на Южном Урале (автор Артемьев Д.А. по [Горбунов и др., 1986; Зданович, 1988; Черных и др., 2002; Аркаим..., 2016; Богданов и др., 2018; Юминов и др., 2013])

1 – Приуральский ГМЦ, 2 – Зауральский ГМЦ, 3 – Мугоджарский ГМЦ, 4 – населенные пункты.

Цель работы – определение исходного протолита и источников сырья древней металлургии в Зауральском ГМЦ.

Задачи работы:

1) минералого-геохимическая характеристика и типизация металлургических шлаков важнейших археологических памятников Зауральского ГМЦ;

2) установление онтогенических особенностей породообразующих 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.

Объектами исследования являются металлургические шлаки бронзового века, отобранные на наиболее изученных памятниках Зауральского ГМЦ Южного Урала. *Зауральские* памятники представлены поселениями синташтинской культуры начала позднего бронзового века (2000–1700 лет до н.э.), такими как Каменный Амбар, Сарым-Саклы, Левобережное, Устье. Вторая группа памятников относится алакульской культуре позднего бронзового века (1700–1300 лет до н.э.): основным объектом является поздний срубно-алакульский горизонт поселения Каменный Амбар, кроме этого исследовалось поселение Кацбах VI.

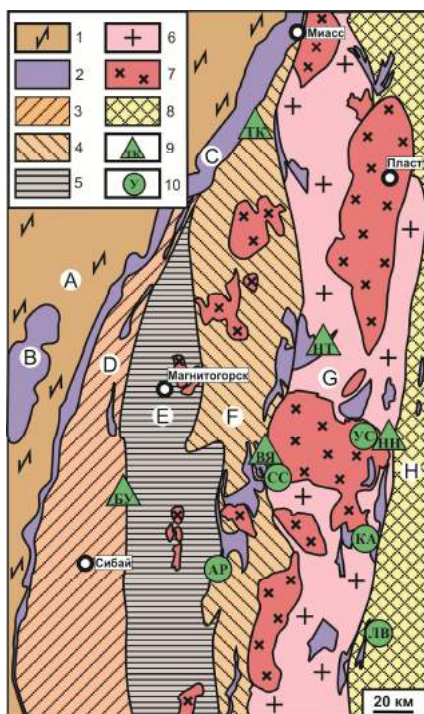


Рис. 2. Геологическая позиция и расположение археологических памятников бронзового века на Южном Урале (автор Артемьев Д.А., по [Геологическая карта..., 2000] с упрощениями).

1 – докембрийские метаморфические сланцы с палеозойскими осадочными отложениями; 2 – ультрабазит-базитовые комплексы палеозойских офиолитов; 3 – раннедевонские вулканогенно-осадочные комплексы; 4 – позднедевонские вулканогенно-осадочные комплексы; 5 – каменноугольные известняки; 6 – протерозойские вулканы и гранито-гнейсы; 7 – каменноугольные гранитные батолиты; 8 – протерозойско-палеозойские вулканогенно-осадочные комплексы с мезозойскими осадочными породами; 9 – медные рудники бронзового века: ТК – рудники Никольского рудного поля (Таш-Казган, Никольское, Кураминский), НТ – Новотемирский, НН – Новониколаевский, БУ – Бакр-Узяк, ВЯ – Воровская яма; 10 – поселения бронзового века: УС – Устье, СС – Сарым-Саклы, КА – Каменный Амбар, АР – Аркан, ЛВ – Левобережное (Синташта II).

А – метаморфические сланцы, В – ультрабазиты массива Крака, С – ультрабазиты ГУР, D – Западно-Магнитогорская островная дуга, E – Сибайский междугорья бассейн, F – Восточно-Магнитогорская островная дуга, G – Восточно-Уральская мегазона, H – Зауральская мегазона.

Фактический материал. Образцы для исследований переданы сотрудниками Института истории и археологии УрО РАН, лаборатории археологических исследований ЮУрГГПУ, Питтсбургского университета, музея-заповедника Аркаим, Института степи УрО РАН. Всего изучено около 300 образцов металлургических шлаков, из которых изготовлено около 100 аншлифов и 10 шлифов.

Методы исследований. Рентгенофлуоресцентный анализ проводился на портативном анализаторе INNOV α 400, аналитики М.Н. Анкушев и И.А. Блинов (500 анализов).

Состав минералов устанавливался на растровом электронном микроскопе РЭММА 202М, аналитик В.А. Котляров, и на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU, аналитик И.А. Блинов (500 анализов).

Микрозондовый анализ состава зональных кристаллов оливина выполнен на микроанализаторе Cameca SX 100 в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик А.В. Михеева. Состав хромшпинелидов установлен на микрозонде JEOL-733, аналитик Е.И. Чурин.

КР-картирование зональных оливинов проводилось на спектрометре LabRam HR 800 Evolution, в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик Е.А. Панкрушина (2 образца).

Картины EBSD для уточнения структуры оливинов получены на детекторе Oxford HKLNordlysNano, установленного на СЭМ HITACHI S-3400N, обработка проведена с помощью программного пакета Oxford AZtecHKL (центр «Геомодель, СПбГУ, аналитик В.В. Шиловских). Пробоподготовка для EBSD включала полировку направленным потоком аргоновой плазмы (Oxford IonFab 300, РЦ «Нанопотоника» СПбГУ, аналитик М.А. Ложкин) (2 образца).

Элементы-примеси в оливине определялись методом ЛА-ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700x с лазерной приставкой New Wave Research UP-213, аналитик Д.А. Артемьев. Для расчёта и калибровки применялись международные стандарты стекол USGS BCR-2g, NIST SRM-612. Карты распределения элементов-примесей в кристаллах оливина построены в программном комплексе Iolite (5 образцов).

Рентгенофазовый анализ 10 валовых проб проводился на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, расчет содержаний проведен методом Ритвельда в программе SIROQUANT V4, аналитик П.В. Хворов.

Силикатный анализ 28 проб проводился по стандартной методике, аналитики М.Н. Маляренко, Т.В. Семенова.

Содержание рассеянных элементов 29 проб определено на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer 3100 и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x (аналитик К.А. Филиппова).

Экспериментальные исследования температуры плавления шлаков проведены в муфельной печи с силиковыми нагревателями в воздушной среде совместно с В. М. Рыжковым.

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

Научная новизна. Впервые на Южном Урале для археологических памятников бронзового века изучены и интерпретированы минералогическо-геохимические особенности металлургических шлаков. Для ранее изучавшихся объектов знания о минералогии значительно расширены за счет применения современных аналитических методов. Выделены основные минералогические типы древних шлаков. Установлены важнейшие критерии и маркеры для определения источников медного сырья для металлургии бронзового века.

Практическое значение. Результаты работы могут быть использованы при археологических изысканиях и прикладных археологических работах, воссоздании уровня развития материальной культуры бронзового века на Южном Урале.

Апробация работы. Промежуточные результаты работы докладывались на конференциях: «Металлогения древних и современных океанов», г. Миасс, 2012, 2019 гг., «Геоархеология и археологическая минералогия» г. Миасс в 2014-2018 гг., «Минералы: строение, свойства и методы исследования», г. Екатеринбург, 2013, 2018-2019 гг., «Уральская минералогическая школа», г. Екатеринбург, 2018, «Новое в познании процессов рудообразования», г. Москва, 2018.

По теме диссертации опубликовано 16 работ, из них 7 статей в рецензируемых изданиях.

Исследования проводились в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-116033010015-9 (рук. проф. В.В. Зайков). Работа была поддержана: проектом РФФИ № 16-36-00299, рук. М.Н. Анкушев, проектом РФФИ № 17-31-01086-ОГН, рук. И.А. Блинов, проектом РНФ № 16-18-10322, рук. Л.Н. Корякова.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ И ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы общим объемом 116 страниц. Работа иллюстрирована 50 рисунками, 20 таблицами, список литературы содержит 146 наименований.

Первая глава посвящена обзору объектов исследования, приведены сведения об археологической и металлогенической изученности района работ. Вторая глава посвящена минералогическо-геохимической характеристике древних металлургических шлаков Южного Урала. В третьей главе рассмотрены онтогенические особенности и состав главного породообразующего минерала – оливина, приведены схемы последовательности кристаллизации расплава. В четвертой главе показаны основные индикаторные особенности древних металлургических шлаков, иллюстрируется связь между шлаком и рудным протолитом, из которого он получен.

К защите выдвинуты *три положения*.

Защищаемое положение 1

Металлургические шлаки бронзового века Зауралья по химическому составу и индикаторным минералам разбиваются на две группы – хромитсодержащие, соответствующие синтаитинско-петровскому периоду (2000-1700 лет до н.э.), и сульфидсодержащие, характеризующие более поздний срубно-алакульский период (1700-1300 лет до н.э.).

Шлаки, относящиеся к хромитсодержащему типу, содержат реликтовые включения хромшпинелидов, серпентинитов и характеризуются большим количеством стекла (рис. 3); в сульфидсодержащем типе отмечаются отдельные включения вторичных сульфидов, новообразованного вюстита при полном отсутствии хромшпинелидов и значительном количестве магнетита (рис. 4).

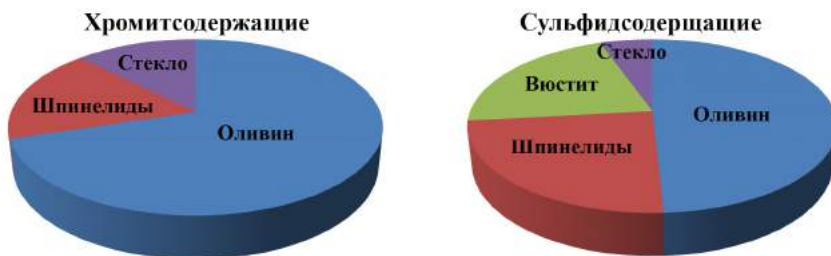


Рис. 3. Минеральный состав металлургических шлаков по данным XRD. Поселение Каменный Амбар.

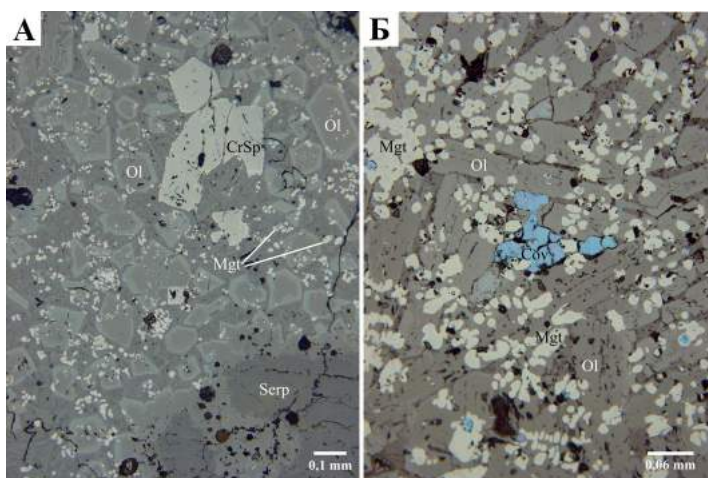


Рис. 4. Минералы хромитсодержащих (А) и сульфидсодержащих (Б) металлургических шлаков поселения Каменный Амбар. Ol – оливин, Mgt – магнетит, CrSp – хромшпинелид, Cov – ковеллин, Serp – серпентинит. Фото в отраженном свете.

Хромитсодержащие шлаки

Самые крупные фрагменты этого типа имеют размер 5–7 см, но обычно их величина 2–3 см. Форма лепешковидная, цвет шлаков темно-бурый, темно-серый до черного. Поверхность имеет матовый стекловидный облик. Пористость неравномерная (1–5 % образца). Текстура микропорфировая. Явных морфологических, текстурных и минералого-геохимических различий между хромитсодержащими шлаками разных южноуральских памятников бронзового века не выявлено.

Валовые анализы по основным компонентам и рассеянным элементам проводились для наиболее изученного поселения Каменный Амбар. По данным

силикатного анализа, оливиновые хромитсодержащие шлаки этого поселения характеризуются следующим химическим составом (мас. %): SiO_2 31–40, Al_2O_3 2.3–5.8, Fe_2O_3 4–25, TiO_2 0.1–0.2, FeO 32–46, MnO 0.1–0.7, MgO 4–11, CaO 1.4–3.7, Na_2O 0.05–0.65, K_2O 0.3–1.1, P_2O_5 0.2–0.5, CuO 0.6–2.9 (рис. 5).

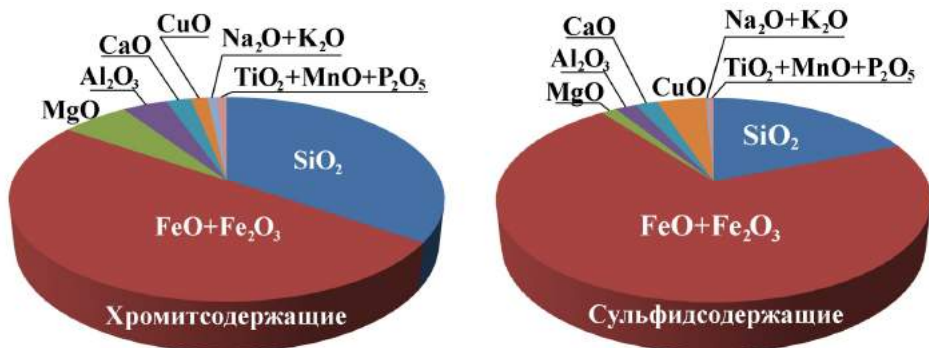


Рис. 5. Диаграммы валового химического состава хромитсодержащих и сульфидсодержащих шлаков.

По данным ICP-MS анализа, содержания рассеянных элементов в хромитсодержащем типе составляют (ppm): Cr 600–1200, V 55–210, Ni 170–860, As 50–910, Co 95–200, Mo 3–26, Se 1–20 (рис. 6).

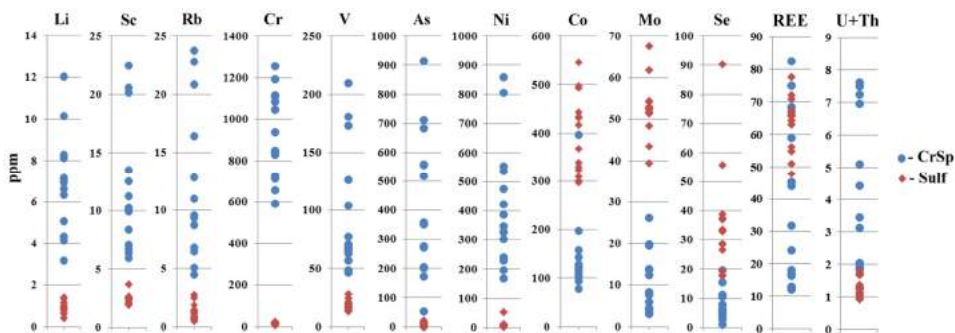


Рис. 6. Содержания некоторых рассеянных элементов в металлургических шлаках поселения Каменный Амбар. Обозначения: CrSp – хромитсодержащие шлаки, Sulf – сульфидсодержащие шлаки.

Оливин представлен фаялитом, образует идиоморфные призматические кристаллы, часто с хорошо выраженной зональностью, реже скелетные кристаллы. В отражённом свете по периферии зёрен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями (рис. 7), состав которых формально соответствует форстериту.

Стекло в шлаке в разной степени раскристаллизовано и включает большое количество мелких цепочечных и перистых кристаллов оливина. Состав стекла варьирует на разных поселениях и в разных образцах, в частности, по содержаниям Si, Al, Fe, Ca (рис. 8). В целом, по диаграмме TAS состав стекла

соответствует основным и ультраосновным, реже средним и кислым породам, петрохимический ряд нормальный, редко умеренно щелочной. По данным LA-ICP-MS, к стеклу хромитсодержащих шлаков приурочены литофильные элементы, такие как Li, Ca, Al, Na, K, Sc, Ti, Ga, Nb, P, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, U и PЗЭ. Магнетит образует идиоморфные индивиды размером 0.05–0.2 мм, скелетные кристаллы и мелкие симплектитовые вкрапления в оливине. Количество магнетита в образце обычно не превышает 5 %. Из рассеянных элементов микровключения новообразованного магнетита концентрируют в себе Cr, V, отчасти Ti.

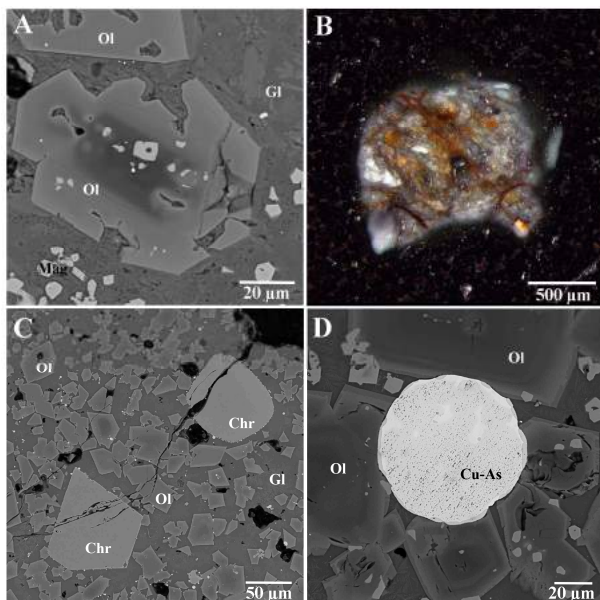


Рис. 7. Минералы хромитсодержащих шлаков. А – зональное зерно оливина, В – реликт серпентинизированного ультрабазита, С – зерна хромшпинелидов в шлаке, D – расплавленное включение мышьяковой бронзы в шлаке. А, С, D – фото в отраженных электронах; В – в отраженном свете.

Реликтовые минеральные включения представлены хромшпинелидами размером 0.1–0.5 мм, которые встречаются как в виде идиоморфных, так и гипидиоморфных кристаллов с изъеденными границами. Зачастую наблюдаются пористые или частично разрушенные выделения. По периферии развивается тонкая (3–5 мкм) сплошная или прерывистая хроммагнетитовая кайма. Состав хромшпинелидов варьирует по содержанию основных компонентов, но на классификационных диаграммах они образуют довольно компактное поле (рис. 9). Состав характерен для хромитовых месторождений и аксессуарных хромшпинелидов из ультрабазитов Главного Уральского разлома и массивов Восточно-Уральской линии разломов (рис. 10).

Среди реликтовых обломков встречаются немногочисленные класты серпентинизированных ультрабазитов и обломки кварца размером от 0.1 мм до 2 мм, часто с оплавленными краями (см. рис. 6В).

Расплавленные включения в шлаках этого типа представлены одно- и многофазными включениями меди, бронз, сульфидов и арсенидов. Форма их

изменяется от изометричной, округлой и серповидной до вытянутой, размер – от 1–2 мкм до 3–5 мм. В хромитсодержащих шлаках поселения Устье присутствуют срастания As-Cu-Fe-Ni сплавов и сульфидов Cu и Fe; оловянистые бронзы с микровключениями, обогащенными Sn; а также фазы состава Ni-As, Cu-As, Fe-As-Cu; металлическая медь с примесями Fe; сульфидные корольки с примесями As и Se. В редких значительно окисленных металлических корольках присутствуют микровключения самородного серебра. Химический состав расплавных включений поселения Сарым-Саклы не столь разнообразен. Включения здесь представлены, главным образом, сульфидами меди и железа с примесями As, Ni и Se. Корольки в шлаках поселения Левобережное представлены однофазными включениями сульфидов и мышьяковых бронз, также встречаются сложные двух- и трехфазные срастания сульфидов и Cu-As-Ni фаз. Состав расплавных включений в шлаках поселения Каменный Амбар представлен металлической медью с примесью Fe до 1.5 %, и сотыми долями процента Sn, As, Ag, Zn, Ni и Co.

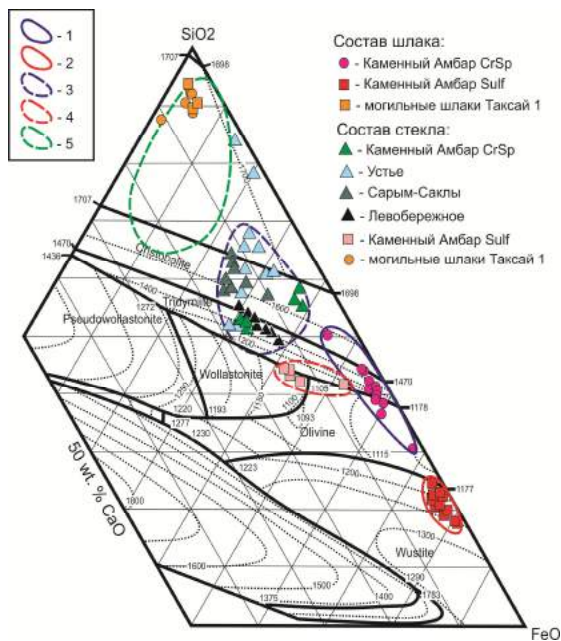


Рис. 8. Фазовая диаграмма CaO-SiO₂-FeO (Slag Atlas, 1995). Состав стекла нанесен по данным СЭМ, валовый состав шлаков по данным силикатного анализа. 1 – валовый состав хромитсодержащих шлаков, 2 – валовый состав сульфидсодержащих шлаков, 3 – состав стекла хромитсодержащих шлаков, 4 – состав стекла сульфидсодержащих шлаков, 5 – состав стекла стекловатых шлаков Приуралья (по Ankushev et al., 2019).

Сульфидсодержащие шлаки

Эта группа изучена по материалам алакульского горизонта поселения Каменный Амбар. Фрагменты шлаков этого типа имеют размер 2–4 см, форма комковатая. Цвет черный, темно-бурый, на матовой поверхности часто присутствуют окисленные корольки меди. Пористость неравномерная (1–5 % образца). Текстура микропорфировая, редко афировая.

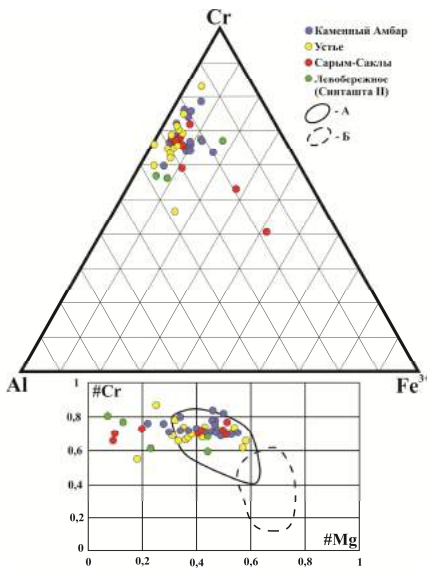


Рис. 9. Состав реликтов хромшпинелидов в хромитсодержащих шлаках. А – поле составов хромшпинелидов из перидотитов глубоководных желобов, Б – поле составов хромшпинелидов из срединно-океанических хребтов

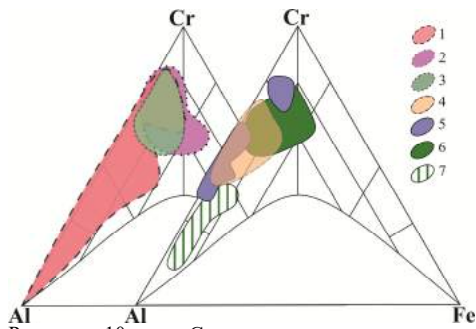


Рис. 10. Состав хромшпинелидов ультрабазитовых массивов Южного Урала [Савельев, 2012]. 1 – Кемпирсайский, 2 – Ишкининский, 3 – Байгускаровский, 4 – Варшавский и Верблюжегорский, 5 – Куликовский, 6 – хромититы массива Крака, 7 – аксессуарные хромшпинелиды в апогарцбургитах и лерцолитах массива Крака.

Минеральный состав шлаков представлен (мас. %): новообразованными оливином (40–60), магнетитом (20–30), вюститом (15–30), стеклом (5–10), реликтовыми и новообразованными сульфидами (< 1 %). Хромшпинелиды не установлены (рис. 11).

По данным валового силикатного анализа, сульфидсодержащие шлаки характеризуются следующим составом (мас. %): SiO_2 15–21, Al_2O_3 1–2.2, Fe_2O_3 16–33, TiO_2 0.05–0.1, FeO 37–57, MnO 0.04–0.09, MgO 0.8–1.8, CaO 1.2–2.9, Na_2O 0–0.6, K_2O 0.04–0.11, P_2O_5 0.3–0.5, CuO 2.6–8.7 (см. рис. 4). По данным ICP-MS анализа, сульфидсодержащие шлаки поселения Каменный Амбар, по сравнению с хромитсодержащими, содержат (ppm) значительно меньше Cr 7–23, V 13–28, Ni 3–52, As 0.0–18. При этом концентрации (ppm) Co 300–550, Mo 40–68, Se 18–90 существенно выше (см. рис 6).

Кристаллы оливина размером 0.1–0.3 мм имеют удлиненно-призматическую, скелетную форму, образуют цепочки. Оливин соответствует фаялиту с небольшими примесями Mg, Ca, Mn. Зональность кристаллов наблюдается, но проявлена обычно значительно слабее, чем в призматических кристаллах хромитсодержащего типа. Удлиненные кристаллы фаялита могут срастаться между собой, образуя паркетовидные текстуры. По данным рентгенофазового анализа, шлаки содержат большое количество новообразованного магнетита (19–28 %) и вюstitа (15–27 %), которые имеют каплевидную и амбовидную форму и размеры 0.1–0.2 мм.

Стекло присутствует в интерстициях оливина и оксидов железа. По составу стекло низкремнистое и высокожелезистое, низкощелочного ряда с высоким содержанием P_2O_5 5–6 % и примесью BaO 0–0.45 %.

Наиболее интересными являются включения реликтовых обломков сульфидных руд, представленные халькозином и ковеллином. Они имеют вытянутую, угловатую форму, их размеры достигают 1 мм. Расплавные включения представлены крупными корольками частично переплавленных сульфидов (халькозина и ковеллина) и более мелкими – меди. Размеры расплавных включений сульфидов составили 0.1–0.8 мм, форма округлая и вытянутая. Также в шлаках встречаются субмикронные прожилки халькозина.

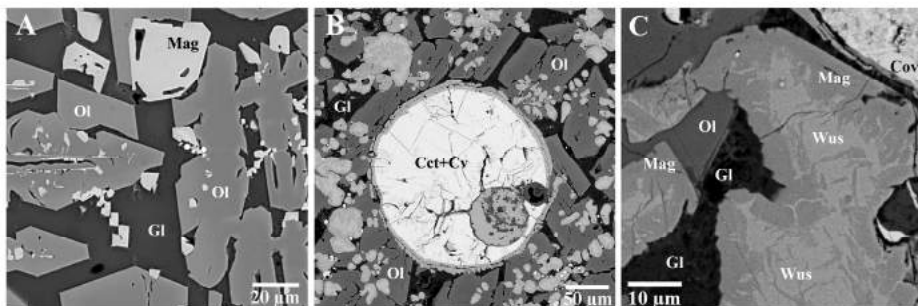


Рис. 11. Минералы сульфидсодержащих шлаков. А – кристаллы фаялита и магнетита в матрице стекла, В – сульфидная капля в шлаке, С – сростания магнетита и вюстита. Фото в отраженных электронах, поселение Каменный Амбар.

Халькозин и ковеллин характеризуются типичным для этих минералов составом: с незначительной примесью железа. Формула халькозина соответствует $Cu_{1.92-2.1}Fe_{0-0.08}S$, ковеллина – $Cu_{1.07-1.27}Fe_{0.02-0.1}S$. По данным LA-ICP-MS анализа, количество Fe в сульфидных каплях составляет 0.3–22.6 % (среднее по 63 ан. 3.36 %), Se 0.10–0.92 % (среднее по 63 ан. 0.28 %). Остальные элементы представлены (ppm): Co 3.7–320, Zn 0.1–300, Ag 0.9–78.7, Mn 1.8–53, Sn 0.5–43.2, Te 3.1–39, As 0.1–20, Ni 0.1–16.8, Mo 0.00–68.8, Pb 0.3–4.8, Au 0.13–0.83.

В сульфидсодержащих шлаках поселения Каменный Амбар встречаются двухфазные и трехфазные расплавные включения. В первых установлены медь + халькозин, бронза мышьяковистая с каплями селенистых сульфидов, медь + куприт, бронза оловянная + медь. Включения оловянных бронз сложены агрегатами дендритовидной, паркетовидной и леопардовой структур [Zaykov, 2013]. Трехфазные включения состоят из бронзы никель-мышьяковой + сульфида меди + сплава Cu–Ni–As в интерстициях; бронза мышьяковая + сульфид меди + сплав Fe–Cu–As в интерстициях. В единичных случаях в сульфидсодержащих шлаках выявлены корольки медистого золота размером 10–15 мкм. Они имеют состав (мас. %): Au 54.7–55.9, Ag 1.4–1.8, Cu 40.1–41.4, As 1.4–1.8.

Вторичные минералы меди, представленные купритом, атакамитом, хризоколлой, брошантитом и малахитом, образуются во всех типах шлаков, постепенно замещая расплавные сульфидные включения и капли меди.

Защищаемое положение 2

Кристаллизация шлаков начинается с идиоморфных кристаллов фаялита, в котором центральная часть обогащена форстеритовым миналом, затем образуются скелетные кристаллы фаялита и агрегаты оксидов железа, на завершающем этапе происходит закаливание стекла, обогащенного щелочными металлами и РЗЭ, и металлической меди, концентрирующей цветные металлы. Геохимическая зональность кристаллов оливина согласуется со степенью совершенства его структуры, что доказывается данными КР-спектроскопии и EBSD.

Образцы для детального изучения оливина отобраны из двух разных культурных слоев поселений бронзового века Каменный Амбар и Устье. Сходство минералого-петрографических характеристик шлаков разных поселений одного возраста (синташтинского и алакульского культурно-исторических этапов) позволяет предположить, что и на других объектах будут проявляться аналогичные закономерности.

Картирование относительно крупных (0.4–0.6 мм) кристаллов оливина позволило выявить зональность распределения элементов-примесей.

Распределение **Fe** хорошо выявляется с помощью СЭМ. В центральной зоне кристаллов поселения Каменный Амбар содержание FeO находится в пределах 56–63.5 мас. %, в промежуточной зоне содержание FeO достигает 63–65 мас. %, в кайме 65–70 мас. % (рис. 12). На поселении Сарым-Саклы в центральной зоне кристалла содержание FeO соответствует 35–45 мас. %, в кайме – 55–60 мас. %. На поселении Устье светлая и тёмная в BSE зоны незначительно отличаются по содержанию FeO (59–64 мас. %).

Mg. В центральной зоне кристалла оливина с поселения Каменный Амбар содержание MgO соответствует 12 мас. %, в промежуточной зоне 6 мас. %, а во внешней кайме – 0.9–1 мас. %. На поселении Сарым-Саклы в центральной зоне кристалла содержание MgO соответствует 21–29 мас. %, в кайме – 7–12 мас. %. На поселении Устье зональность проявлена слаб (MgO 4–7 мас. %).

По характеру распределения **Ni** и **Co** полностью идентичны Mg (рис. 13). В центральной части кристалла оливина поселения Каменный Амбар содержание Ni превышает 1500 ppm и падает в тонкой промежуточной зоне до 600–1000 ppm, а в кайме – до 200–400 ppm. Для стекла Ni не характерен, его содержания не превышают 50 ppm. По результатам точечных анализов, содержания Ni в центральной части зёрен варьируют в пределах 400–1600 ppm (обр. 718-4027) и 750–2600 ppm (обр. 3214-718). Для поселения Устье эти показатели варьируют в пределах 150–1100 ppm, Сарым-Саклы – 150–1400 ppm.

Co из элементов-примесей проявляет наиболее чёткую зональность. В центральной части кристалла содержание Co превышает 350 ppm, снижаясь в переходной зоне до 150–250 ppm, и в кайме – до 50–100 ppm. Точечные анализы показали средние значения Co в центральной части 100–300 ppm. Для образцов Устья и Сарым-Саклы значения близки и находятся в пределах 70–270 ppm и 100–300 ppm, соответственно. Для стекла Co не характерен и его содержания не превышают 30 ppm.

Металлургические шлаки поселений Каменный Амбар и Сарым-Саклы показывают высокие содержания **Cr** до 0.8–1.4 мас. %. Это значительно превышает таковые в природных оливинах ультрабазитов, которые находятся в пределах от первых до первых десятков ppm. Распределение **Cr** пятнистое и связано с новообразованными микровключениями магнетита и реликтами хромшпинелидов, как захваченными кристаллом, так и локализованными в стекле. По результатам точечных анализов, содержания **Cr** в оливинах варьируют в Каменном Амбаре – 200–5000 ppm, Сарым-Саклы – 700–7000 ppm. Другая картина наблюдается для поселения Устье, где значения **Cr** соответствуют природным аналогам и находятся в пределах 20–200 ppm.

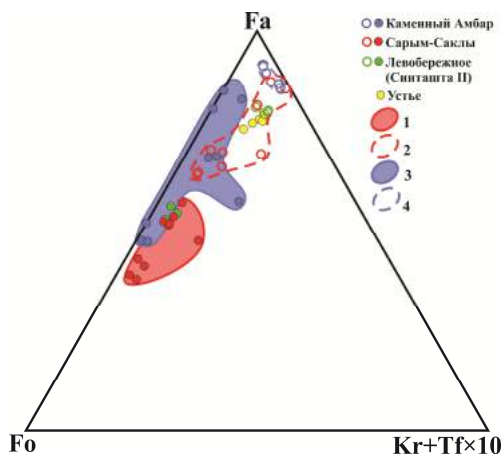


Рис. 12. Тройная диаграмма состава оливина хромитсодержащих металлургических шлаков (форстерит-фаялит-(кирштейнит+тефрит)×10). Пустыми кружками показан состав каймы, закрашенными – ядер кристаллов. 1 – поле состава ядер кристаллов оливина поселения Сарым-Саклы, 2 – поле состава каймы кристаллов оливина поселения Сарым-Саклы, 3 – поле состава ядер кристаллов оливина поселения Каменный Амбар, 4 – поле состава каймы кристаллов оливина поселения Каменный Амбар.

Распределение **Mn** в оливинах сравнительно однородное, за исключением границ зерен и внутренних включений, и лежит в пределах 1300–2000 ppm, на границе фаялитовая кайма – стекло содержание марганца снижается до 1000–1200 ppm. В стекле шлака содержание **Mn** составляет 300–800 ppm. Точечные анализы показывают характерные содержания **Mn** 800–4000 ppm – для Каменного Амбара, 600–800 ppm – для Сарым-Саклы и 2000–4000 ppm – для Устья.

Cu приурочена к расплавленным включениям и микровключениям металла как в стекле, так и в оливине. Образует слабовыраженную зональность в кристаллах оливина. По результатам точечных анализов, в образцах поселения Каменный Амбар содержания меди составляют 0.09–1.0 %, на поселении Сарым-Саклы – 0.02–0.55 %, на поселении Устье – 0.06–0.48 %. Высокие содержания **Cu** объясняются не столько изоморфной примесью, сколько захватом мелких расплавленных включений металла зерном оливина при кристаллизации.

Повышенные содержания **Zn** связаны со шпинелидами и включениями меди, где иногда превышают 200 ppm. Содержание **Zn** в оливинах шлаков, по результатам точечных анализов, на поселениях Каменный Амбар и Сарым-Саклы соответствует природным аналогам и колеблется в пределах 10–40 ppm. На поселении Устье значения цинка намного выше и находятся в пределах 150–350 ppm.

As в небольших количествах характерен преимущественно для зёрен оливина, где он входит в состав металлических включений. Его содержание в образцах из Каменного Амбара лежит в пределах 1–90 ppm. Для Сарым-Саклы значения находятся в границах 10–200 ppm. На поселении Устье также фиксируются значительные содержания As, варьирующие в широких пределах 300–8500 ppm, что сильно отличает его от других поселений.

Высокие содержания **Ti** в пределах 1000–1500 ppm приурочены к стеклу. В оливинах зональность распределения элемента нечёткая: концентрации варьируют от 200–400 ppm в обогащённых зонах и 10–100 ppm – в более бедных, более высокие содержания приурочены к микровключениям стекла, и на картах отображаются в виде пятен.

V распространён неравномерно и приурочен к новообразованному магнетиту, где его абсолютные содержания лежат в пределах 150–300 ppm. В оливинах из различных поселений содержания V сходны – 5–170 ppm, где максимальные значения соответствуют микровключениям магнетита. **Скандий** содержится преимущественно в стекле в количестве 20–40 ppm, в оливинах – 7–15 ppm.

Содержания **Sn** и **Sb** в оливинах и шлаке незначительны и варьируют для разных поселений в небольшом интервале 0.5–5 ppm и 0–2.5 ppm, соответственно, иногда возрастая до 10 ppm. **Pb** приурочен к стеклу, где его концентрация находится в пределах 8–12 ppm, а в оливинах – не превышает первых ppm.

P в оливинах распространён равномерно в пределах 200–1000 ppm, за исключением шлаков поселения Устье (60–140 ppm), при этом концентрация фосфора в стекле превышает 0.3 %.

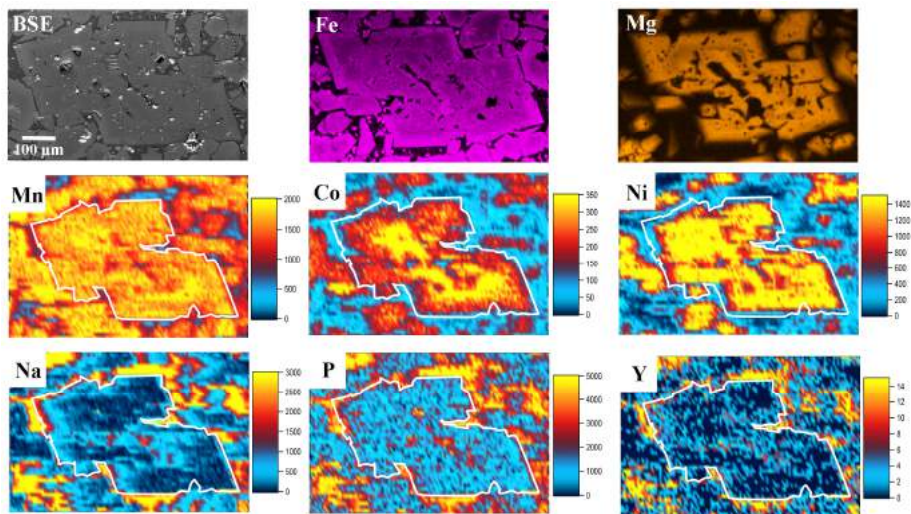


Рис. 13. Зерно оливина из хромитсодержащего шлака (BSE-изображение) и геохимические карты распределения некоторых элементов. Значения приведены в ppm.

Li, Na, K и Rb в повышенных количествах содержатся лишь в стекле, где их концентрации превышают 20, 2000, 10000 и 30 ppm соответственно. В оливинах они распределены равномерно, за исключением микровключений стекла и трещин, и содержатся в значительно меньших количествах.

Ca, Sr и Ba также являются компонентами стекла. Их содержания превышают 7.0, 0.1 и 0.1 %, соответственно. В оливинах содержания этих компонентов на порядок ниже и, скорее всего, связаны с микровключениями стекла.

Повышенные концентрации **Al, Ga, In, Tl, Zr, Nb и U** также приурочены к стеклу, где их содержания, по сравнению с оливинами, выше в 4–10 раз.

Y и РЗЭ. Содержания РЗЭ, по данным точечных LA-ICP-MS анализов, весьма высокие, а по данным геохимического картирования оливина отмечается их неравномерное распределение, что говорит о захвате оливином стекла при кристаллизации. РЗЭ приурочены к стеклу, где их содержания в 4–5 раз выше.

Концентрации РЗЭ в оливинах шлаков достигают нескольких десятков ppm, что на порядок выше, чем в оливинах из ультрабазитов Урала, где содержания РЗЭ ниже предела обнаружения LA-ИСП-МС, который варьирует в пределах 0.7–5 ppm для разных элементов. Особенно высокие содержания зафиксированы в образцах из поселения Устье.

Для изучения структуры зональных кристаллов оливина использовалась КР-спектроскопия (рис. 14). В кристалле оливина (обр. 3260г/718, поселение Каменный Амбар) значимо меняется ширина самых интенсивных линий ~ 815 (Ag) и ~ 840 (Bg) cm^{-1} , связанных с модами $\nu_1+\nu_3$ (SiO_4). Положение центра этих линии и их ширина отличаются в центральной части кристалла и кайме (центр/ширина, cm^{-1}): 812–820 / 14–20 и 839–848 / 19–27, соответственно.

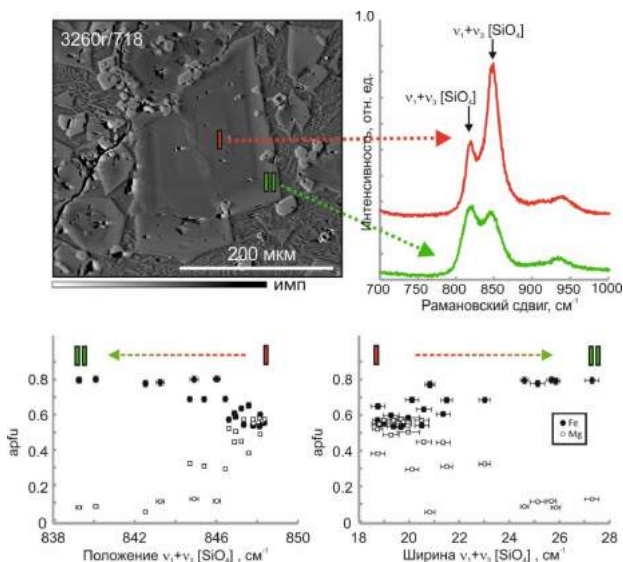


Рис 14. Зональный кристалл оливина. Поселение Каменный Амбар, обр. 3260г/718. Изображение в отраженных электронах (а) и КР спектры в зонах I и II (б). Зависимость положения и ширины линии около 840 cm^{-1} в КР спектре оливина пробы 3260г/718 от содержания в ней Fe (Mg) (арбу).

Таким образом, наблюдается связь между положением и шириной линий ~ 815 и ~ 840 см⁻¹ и содержанием Fe (Mg). Такие сдвиги и уширения связаны с вариациями состава и замещением Fe и Mg на Ca и Mn с отличающимися ионными радиусами, что приводит к локальному искажению структуры [Kolesov, Tanskaya, 1996].

Для установления деформаций кристаллов оливина и упорядоченности структуры, крупные кристаллы оливина из двух разновидностей шлаков были откартированы с помощью метода дифракции отраженных электронов (EBSD). Контраст полос Кикучи выше в центральной части кристаллов оливина и значительно ниже – в кайме, что указывает на большую дефектность структуры оливина в кайме, где происходит захват частиц стекла и появление неструктурных примесей. Причиной этого является быстрая кристаллизация оливина при остывании шлакового расплава.

Защищаемое положение 3

Присутствие в хромитсодержащих металлургических шлаках бронзового века реликтов хромшпинелидов и серпентинитов, а также повышенные концентрации Ni, Cr и As указывают на использование в качестве сырья азурит-малахитовых руд из зоны окисления месторождений меди, локализованных в ультрабазитах. Наличие ковеллина и халькозина в сульфидсодержащих шлаках, высокие содержания Fe, Co и Se свидетельствуют об эксплуатации сульфидных руд зоны вторичного обогащения. Высокие концентрации Ca, P и PЗЭ говорят о применении в металлургии известковых и костных флюсов.

Наличие в хромитсодержащих шлаках зауральских поселений, относящихся к синташтинскому периоду, реликтовых хромшпинелидов и обломков серпентинизированных ультрабазитов, а также геохимическая специализация, характеризующаяся повышенными содержаниями Ni, As, Cr, V свидетельствует, о том, что исходным рудным протолитом для них являлись окисленные медные руды верхних горизонтов зоны окисления месторождений, приуроченных к ультрабазитам. Расплавные включения меди, часто с примесью мышьяка, наличие сростаний Cu-As и Ni-As фаз, также указывает на это. Окисленные медные руды в ультрабазитах были близким географически и наиболее легким в освоении сырьем для горняков-металлургов бронзового века таких поселений как Каменный Амбар, Устье, Сарым-Саклы, Левобережное и др. Состав хромшпинелидов в шлаках демонстрирует незначительный разброс по основным компонентам: Cr, Fe, Al, Mg (см. рис. 10). Такая геохимическая специализация характерна для хромитовых месторождений и аксессуарных хромшпинелидов из ультрабазитов Главного Уральского разлома и массивов Восточно-Уральской линии разломов [Зайков и др., 2009, Савельев, 2012].

Сульфидсодержащие шлаки, обнаруженные на алакульском горизонте поселения Каменный Амбар, получены при переделе сульфидного или смешанного окисленно-сульфидного протолита. Этот факт подтверждается высокими содержаниями железа, наличием реликтовых обломков вторичных сульфидов в образцах, новообразованных сульфидных капель, а также общей геохимической специализацией, выраженной в повышенных содержаниях Co, Mo,

Se, и низких – Ni, As, Cr, V. Отсутствие реликтов кварца исключает использование сульфидных руд, приуроченных к кварцевым жилам. Отсутствие хромшпинелидов и реликтов серпентинитов и крайне низкая кремнистость шлаков говорят об использовании богатых или массивных медных руд, которые могли быть приурочены к зоне вторичного сульфидного обогащения и бурым железнякам колчеданных, скарновых или медно-порфировых месторождений. Минеральный состав сульфидных капель и обломков представлен сростаниями халькозина и ковеллина, часто со значимыми примесями Fe. Данные LA-ICP-MS показали значимые содержания Ag и Se, что весьма распространено во вторичных сульфидах колчеданных месторождений [Belogub et al., 2008] и может свидетельствовать о приуроченности сульфидов к колчеданным месторождениям.

Единичные фрагменты руд были обнаружены в культурном слое многих поселений бронзового века, таких как Каменный Амбар, Устье, Левобережное. Руды представлены 4 основными типами.

1. Массивные малахит-азуриновые руды распространены наиболее широко. Малахит и азурит в них образуют мелкочешуйчатые, спутанно-волокнистые, реже радиально-лучистые агрегаты. Источником руд могут являться зоны окисления колчеданных и медно-порфировых месторождений.

2. Малахитовые руды прожилково-вкрапленные представляют собой небольшие обломки серпентинитов с включениями и жилками малахита. Источником руд являются зоны окисления медных месторождений (возможно, колчеданных) в ультрабазитах.

3. Магнетит-малахитовые руды встречаются реже, представляют собой массивный магнетит с вкраплениями и прожилками малахита и вторичных сульфидов. Вероятный источник руд – медно-магнетитовые метасоматические (скарновые) месторождения.

4. Турмалин-малахитовые руды встречаются редко, представляют собой малахитовые массы с включениями турмалина ряда шерл-дравит. Источником руд этого типа могут быть медно-порфировые месторождения.

Меднорудная база Зауральского ГМЦ основывалась на рудах из зон окисления месторождений колчеданного, скарнового, медно-порфирового и плутоногенно-гидротермального генезиса. Древние выработки этих месторождений одиночны и вскрывают лишь зону окисления. Рудники располагались на значительном расстоянии друг от друга, и могли снабжать сырьем близлежащие поселения. Из-за небольших запасов месторождений эти рудники до настоящего времени частично сохранились в нетронутым виде (см. рис. 2).

Колчеданный тип исследован на примере древних рудников, локализованных в ультрабазитах Главного Уральского разлома Ишкининском, Ивановском и Дергамышском, с Co-As минерализацией. Рудники описаны В.В. Зайковым с коллегами [Зайков и др., 2009]. Е.Н. Черныхом описаны древние выработки зоны окисления медно-цинкового колчеданного месторождения Бакр-Узьяк в вулканогенно-осадочной толще [Черных, 1970].

Скарновый (родингитовый) тип месторождений изучен на примере древних рудников Воровская яма и Новотемирский в ультрабазитах, а также

Новониколаевский – в вулканогенно-осадочных толщах. Воровская яма и Новотемирский рудник вскрывают контакты маломощных тел родингитов в ультрабазитах [Юминов и др, 2014; Блинов и др, 2018]. Зона окисления представлена азурит-малахитовыми рудами с повышенным содержанием магнетита. Новониколаевский рудник локализован на контакте гранодиоритов с вулканогенно-карбонатными толщами. Руды представлены малахитом, азуритом и гидроксидами железа, местами с магнетитом.

Плутоногенно-гидротермальный тип рассмотрен на примере древних рудников Никольского рудного поля [Юминов, Зайков, 2009] и включает в себя рудники Таш-Казган, Никольский и Кураминский. Никольское рудное поле приурочено к контакту вулканогенных толщ с ультрамафитами Главного Уральского разлома. Вмещающие породы рассечены многочисленными кварцевыми и карбонат-кварцевыми жилами, содержащими сульфидную минерализацию. Для руд месторождений характерны повышенные содержания As и Ag [Черных, 1970].

Примером разработки медно-порфировых месторождений в древности является Еленовский рудник. Оруденение локализовано вблизи контакта гранодиоритов с вулканогенными толщами [Zaykov et al., 2012]. Руды представлены молибденит-халькопирит-турмалиновым типом с малахитовой зоной окисления. Свидетельством эксплуатации месторождений этого типа являются находки обломков медно-турмалиновых руд на поселениях бронзового века и повышенные содержания бора в металлургических шлаках Аркаима [Бушмакин, Зайков, 1997; Анкушев и др., 2015].

Для снижения температуры плавления руд на поселениях бронзового века применялись флюсы. СЭМ и LA-ICP-MS анализы показали наличие в шлаках высоких содержаний Са, Р и РЗЭ, что может свидетельствовать об использовании известковых и костных флюсов [Григорьев, 2013]. Особенно высокие содержания РЗЭ зафиксированы в шлаках поселения Устье. Этот вывод подтверждает предположение о том, что находки фрагментов обгоревших костей, обнаруженных при археологических раскопках металлургических комплексов, связаны с их использованием при выплавлении меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выделено два основных типа древних металлургических шлаков Южного Зауралья: хромитсодержащие и сульфидсодержащие. Для обоих типов характерно присутствие новообразованного фаялита и оксидов железа. Хромитсодержащие шлаки отличаются крупными зональными кристаллами оливина, центральная часть которого значительно обогащена форстеритовым миналом. Для них характерно присутствие реликтов хромшпинелидов и серпентинизированных ультрабазитов. В химическом составе фиксируются высокие содержания Cr, Ni и As. Сульфидсодержащие шлаки характеризуются присутствием более мелких кристаллов фаялита с менее выраженной зональностью, а также реликтовых обломков и капель сульфидов; повышенными содержаниями Fe, Co, Mo и Se.

Оливины хромитсодержащих шлаков показали значительные различия в составе, по сравнению с природными. Содержания многих элементов-примесей в оливинах шлаков значительно выше по сравнению с таковыми из ультрабазитов, за исключением Ni, что является результатом кристаллизации минерала из обогащённого металлами и флюсами расплава. При этом характер зональности в минерале соответствует природным аналогам. В железистых зонах концентрация Mn выше, чем в более магнезиальных, однако на границе фаялитовая кайма–стекло его содержание незначительно снижается. Среди элементов-примесей наиболее чёткую зональность проявляют Ni и Co, по характеру распределения полностью идентичную Mg. Содержания Ca, P и P3Э в оливинах шлаков намного выше, чем в природных, что может объясняться использованием при плавке карбонатных (известняки) и фосфатных (кости животных) флюсов.

Анализ КР спектров показал, что изоморфная смесимость Fe-Mg в оливинах шлаков влияет на положение (ширину) самых интенсивных линий около 815 и 840 см⁻¹ связанных с модами $\nu_1+\nu_3$ (SiO₄). В результате картирования оливина установлены 3 зоны кристалла: центральная, промежуточная и периферийная. Центральная зона формировалась относительно продолжительное время и характеризуется повышенным содержанием форстеритового минала, соответственно характерные пики КР-спектра в ней имеют самую высокую интенсивность и разрешенность. Наиболее интересной является зона «провала» в промежуточной зоне, где не фиксируются характерные для оливина пики. В КР спектрах тонкой периферийной зоны присутствуют характерные для оливина пики, однако они имеют слабую интенсивность. EBSD-картирование подтвердило значительную дефектность структуры каймы, возникшую вследствие захвата кристаллом неструктурных примесей.

Реликтовые минеральные включения и химический состав показывают, что источником сырья для хромитсодержащих шлаков синташтинского времени служила зона окисления медных месторождений, приуроченных к ультрабазитам. В минеральном составе этих руд среди концентраторов меди преобладали малахит и азурит. Сульфидсодержащие шлаки алакульского периода, соответствуют переработке медных руд из зоны вторичного сульфидного обогащения и, возможно, железных шляп месторождений различных генетических типов. Среди концентраторов меди в рудах присутствовали халькозин и ковеллин.

Список научных публикаций автора, включенных в ведущие рецензируемые научные журналы и издания, определенные Высшей Аттестационной Комиссией

Artemyev D. A., **Ankushev M. N.**, Blinov I. A., Kotlyarov V. A., Lukpanova Ya. A. Mineralogy and Origin of Slags from the 6th Kurgan of the Taksay 1 Burial Complex, Western Kazakhstan // The Canadian Mineralogist, 2018, 56(6), pp. 883-904.

Artemyev D.A., **Ankushev M.N.** Trace elements of Cu-(Fe)-sulfide inclusions in Bronze Age copper slags from South Urals and Kazakhstan: ore sources and alloying additions // Minerals, 2019, 9(12), 746. DOI: 10.3390/min9120746

Ankushev M. N., Zaykov V. V., Kotlyarov V. A., Romanenko M.E. Chrome Spinels and Accessory Mineralization in the Weathering Crust of the Vladimir Deposit, Varshavsky Ultramafic Massif, Southern Urals // *Geology of Ore Deposits*, 2016, 58(8), pp. 697–710.

Варфоломеев В.В., **Анкушев М.Н.**, Блинов И.А. Металлургические шлаки из поселения Кент (к проблеме начала получения железа на территории Казахстана) // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Социально-гуманитарные науки*. 2016. Т. 16. № 2. С. 6-12.

Анкушев М.Н., Юминов А.М., Зайков В.В., Носкевич В.В. Медные рудники бронзового века в Южном Зауралье // *Известия Иркутского государственного университета. Серия: Геоархеология. Этнология. Антропология*. 2018. Т. 23. С. 87-110.

Блинов И.А., **Анкушев М.Н.** Формы нахождения меди и легирующих компонентов в шлаках поселения бронзового века Устье (Южный Урал) // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Социально-гуманитарные науки*. 2018. Т. 18. № 2. С. 6-13.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Элементы-примеси в зональных оливинах металлургических шлаков бронзового века на Южном Урале // *Минералогия*. 2018. Т. 4. № 1. С. 55-67.

Блинов И.А., Анкушев М.Н., Рассомахин М.А., Медведева П.С. Минералы меди, никеля и мышьяка в рудах Новотемирского проявления железа (Южный Урал) // *Минералогия*. 2018. Т. 4. № 3. С. 36-45.

Ankushev M.N., Artemyev D.A., Blinov I.A. Zoned olivines of Bronze Age metallurgical slags of Southern Urals according to LA-ICP-MS mapping // *Conference proceedings: Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation*. Eds. S. Votyakov. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, 2020. P. 1–8. DOI: 10.1007/978-3-030-00925-0_1

Зайков В.В., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Ткачев В.В., Носкевич В.В., Епимахов А.В. Горно-металлургические центры бронзового века в Зауралье и Мугоджарах // *Известия Иркутского государственного университета. Серия «Геоархеология, этнология, антропология»*, г. Иркутск, издательство ИГУ, 2013, с. 174-195.

Zaykov V., Yuminov A., Ankushev M., Epimakhov A. Slags, ores and bronze from Kamenny Ambar archaeology microdistrict: source of ores for ancient metallurgy in the Southern Urals // *Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Transurals (Russia)* Bonn, 2013. С. 187-202.

Анкушев М.Н., Алаева И.П., Медведева П.С., Чечушков И.В., Шарапов Д.В. Минеральные микровключения в металлургических шлаках поселений бронзового века в долине р. Зингейка (Южный Урал) // *Геоархеология и археологическая минералогия-2016*. Миасс: Имин УрО РАН, 2016. С. 116-120.

Анкушев М.Н., Петров Ф.Н., Блинов И.А. Металлургические шлаки и медные руды поселения бронзового века Левобережное (Южный Урал) // *Геоархеология и археологическая минералогия*. 2018. Т. 5. С. 155-161.

Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Элементы-примеси в оливинах медных металлургических шлаков бронзового века по данным LA-ICP-MS // *Уральская минералогическая школа*. 2017. № 23. С. 29-33.

Анкушев М.Н., Панкрушина Е.А., Михеева А.В. Рамановская спектроскопия зональных оливинов в древних металлургических шлаках Южного Урала // *Уральская минералогическая школа*. 2018. № 24. С. 13-18.

Автореферат

Анкушев Максим Николаевич

МИНЕРАЛОГИЯ ШЛАКОВ ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ