

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук
(ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН)

На правах рукописи

Анкушев Максим Николаевич

**МИНЕРАЛОГИЯ ШЛАКОВ ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ**

Специальность 25.00.05 – минералогия и кристаллография

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

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

2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Геолого-минералогическая и археологическая изученность древних шлаков и их аналогов.....	11
1.1. Metallургические шлаки и их природные аналоги: современные подходы к изучению вещественного состава.....	11
1.2. Обзор зарубежных исследований древних metallургических шлаков.....	13
1.3. Изученность древнего metallургического производства на Южном Урале.....	18
1.4. Горно-metallургические центры Южного Урала и характеристика объектов исследования.....	20
Глава 2. Минералогия, химический состав и рассеянные элементы древних metallургических шлаков Южного Зауралья.....	26
2.1. Хромитсодержащие шлаки.....	29
2.2. Сульфидсодержащие шлаки.....	47
2.3. Химический состав metallургических шлаков.....	58
Глава 3. Минералого-геохимическая характеристика и особенности кристаллизации оливина древних metallургических шлаков.....	63
3.1. Химическая зональность оливина.....	63
3.2. Особенности структуры оливинов по данным рамановской спектроскопии и дифракции отраженных электронов (EBSD).....	71
3.3. Оценка температуры расплава и динамики ее изменений.....	78
3.4. Порядок кристаллизации metallургических шлаков бронзового века.....	84
Глава 4. Источники рудного сырья и технологические особенности metallургии бронзового века в Южном Зауралье.....	86
4.1. Источники медных руд в бронзовом веке.....	86
4.2. Связь metallургических шлаков и источников медного сырья.....	100
Заключение.....	106
Список литературы.....	109

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.

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

Задачи работы:

- 1) минералого-геохимическая характеристика металлургических шлаков важнейших археологических памятников Зауральского ГМЦ и выявление их основных минералогических типов;
- 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.

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 исследовались шлаки памятников Зингейского археологического микрорайона – поселения Кацбах I, Кацбах VI.

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 в Институте минералогии УрО РАН на портативном анализаторе INNOV α 400, аналитики М.Н. Анкушев и И.А. Блинов. Проведено более 500 анализов. Метод использовался для выявления значимых примесей Cu, As, Zn, Sn, Pb, Au, Ag и др.

Электронно-микроскопический анализ проводился на растровом электронном микроскопе РЭММА 202М (Институт минералогии УрО РАН, аналитик В.А. Котляров) с ЭДС LZ-5 (SiLi детектор, разрешение 140 eV), ускоряющее напряжение 20 или 30 кВ, ток зонда 4-6 нА. При проведении количественного анализа использовались стандарты чистых металлов (MICRO-ANALYSIS CONSULTANTS LT, LTD, X-RAY MICROPROBE STANDARDS, REGISTERED STANDARD NUMBER 1362) и синтетических и природных минералов (ASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED, MINM25-53, Mineral Mount Serial N0:01-044). Состав оливинов, стекла и хромшпинелидов устанавливался также на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с ЭДА (Институт минералогии УрО РАН, аналитик И.А. Блинов). Всего проведено более 500 анализов.

Микронзондовый анализ использовался для уточнения состава зональных кристаллов оливина при помощи электронно-зондового рентгеновского микроанализатора Cameca SX 100 в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик А.В. Михеева. Ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20 нА. Использовались стандарты синтетических и природных минералов. Проведен 31 анализ в 2 образцах. Состав хромшпинелидов в некоторых образцах установлен на электронно-зондовом анализаторе JEOL-733 (Институт минералогии УрО РАН, аналитик Е.И. Чурин), эталон хромит 79/62, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА.

Рамановские спектры и КР-картирование зональных оливинов проводилось на спектрометре LabRam HR 800 Evolution, в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик Е.А. Панкрушина. Источник первичного излучения – Ar лазер, длина волны возбуждения 514

нм. Мощность лазера за объективом ~3 мВт. Объектив – M Plan N 100X (NA=0.9). При точечном анализе использовалась дифракционная решетка 600 штрихов/мм, при картировании 1800 штрихов/мм. Исследовано 2 образца.

Картины EBSD для уточнения структуры оливинов и стекла шлаков получены с использованием детектора Oxford HKLNordlysNano, установленного на СЭМ HITACHI S-3400N, условия съемки: напряжение 20 кВ, ток 1.5 нА, выдержка 0.5 секунд на одну картину, усреднение пяти изображений и их последующая обработка проведена с помощью программного пакета Oxford AZtecHKL (центр «Геомодель, СПбГУ, аналитик В.В. Шиловских). Пробоподготовка для EBSD включала полировку направленным потоком аргонной плазмы (Oxford IonFab 300, РЦ «Наноптоника» СПбГУ, аналитик М.А. Ложкин). Изучено 2 образца шлаков.

Элементы-примеси в оливине определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700x (ИМин УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев) с параметрами: RF Power –1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока–1.0 л/мин, плазмообразующий поток Ar – 15 л/мин, охлаждающий поток Ar – 0.9 л/мин. Лазерная приставка New Wave Research UP-213 с параметрами: лазер Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка – 10–12 Дж/см², частота повторения импульсов 10 Hz, диаметр пятна абляции – 60–110 мкм, несущий газ – He, скорость потока 0.65 л/мин. Для расчёта и калибровки применялись международные стандарты стекол USGS BCR-2g, NIST SRM-612. В качестве внутреннего стандарта использовался ²⁴Mg и ²⁹Si. Карты распределения элементов-примесей в кристаллах оливина построены в программном комплексе Iolite по результатам интерпретации и расчёта данных LA-ICP-MS анализа, полученных при последовательном линейном прожиге исследуемого участка с диаметром пучка лазера 12 мкм, движущегося со скоростью 10 мкм/с, и расстоянием между осями прожигаемых линий – 12 мкм. Проанализировано 5 образцов.

Рентгенофазовый анализ валовых проб металлургических шлаков проводился на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (ИМин УрО РАН), Cu-анод, графитовый монохроматор; расчет содержаний проведен методом Ритвельда в программе SIROQUANT V4, аналитик П.В. Хворов. Всего проанализировано 10 проб.

Силикатный анализ шлаков проводился по стандартной методике в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья, аттестат аккредитации ААС.А.00330 (Институт минералогии УрО РАН, аналитики М.Н. Маляренко, Т.В. Семенова). Проведено 28 анализов.

Содержание рассеянных элементов исследовано в 29 пробах шлаков с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Perkin-Elmer 3100 с пламенным режимом

атомизации (Cu, аналитик К.А.Филиппова) и масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x (аналитик К.А.Филиппова). Калибровка приборов выполнена по стандартам ГСО и мультиэлементным растворам фирмы Agilent. Для метрологического контроля качества анализа использовался международный стандарт базальта VCR-2.

Экспериментальные исследования температуры плавления металлургических шлаков проведены в муфельной печи с силитовыми нагревателями в воздушной среде совместно с В. М. Рыжковым (Институт минералогии УрО РАН). Измерение температуры проводилось посредством Pt-Pt термопары и пирометра «Кельвин».

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 минералого-геохимические особенности металлургических шлаков. Для ранее изучавшихся объектов знания о минералогии значительно расширены за счет применения современных аналитических методов. Выделены основные минералогические типы древних металлургических 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 «Минеральные микровключения в металлах, шлаках и рудах из археологических памятников Центральной Евразии как индикатор источников минерального сырья и хозяйственных связей в древности» (руководитель проф. В.В. Зайков). Работа была поддержана: проектом РФФИ № 16-36-00299 «Минеральные и расплавные включения в древних металлургических шлаках как источник информации о минеральном сырье древних

обществ Уральского региона», руководитель Анкушев М.Н., проектом РФФИ № 17-31-01086-ОГН «Развитие и металлургической промышленности на протяжении бронзового века на Южном Урале», руководитель Блинов И.А., проектом РФФИ № 16-18-10322 «Образ жизни населения Южного Зауралья в диахронной перспективе: от оседлых форм к подвижности (по материалам бассейна р. Карагайлы-Аят)», руководитель Корякова Л.Н.

Сокращения. В работе применяются общеизвестные сокращения для обозначения минералов: Atc – атакамит, Вп – борнит, Сст – халькозин, Chr – хромит (хромшпинелид), Срп – куприт, Св – ковеллин, Нем – гематит, Маг – магнетит, Ол – оливин, Wus – вюстит [Whitney, Evans, 2010]. Другие сокращения: Ag – самородное серебро, Cu – самородная медь, Gl – стекло, Serp –серпентинит.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям **В.В. Зайкову** и Е.В. Белогуб, а также Алаевой И.П., Анкушевой Н.Н., Артемьеву Д.А., Блинову И.А., Виноградову Н.Б., Киселевой Д.В., Коряковой Л.Н., Медведевой П.С., Панкрушиной Е.А., Петрову Ф.Н., Рыжкову В.М., Хворову П.В., Чечушкову И.В., Шарарову Д.В., Шараровой С.В., Шиловских В.В., Юминову А.М.

Содержание работы и защищаемые положения

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы общим объемом ... страниц. Работа иллюстрирована ... рисунками, ... таблицами, список литературы содержит наименований, из них ... – фондовые материалы.

Первая глава посвящена обзору объектов исследования, приведены сведения об археологической и металлогенической изученности района работ. Вторая глава посвящена минералого-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**, формулировка и обоснование которых приводятся ниже.

Защищаемое положение 1

Шлаки металлургического производства бронзового века Южного Зауралья по химическому составу и индикаторным минералам разбиваются на две группы – хромитсодержащие, соответствующие синташтинско-петровскому периоду (2000-1700

лет до н.э.), и сульфидсодержащие, характеризующие более поздний срубно-алакульский период (1700-1300 лет до н.э.).

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.

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 ультрабазах. 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 РЗЭ говорят о применении в металлургии известковых и костных флюсов.

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.

Ankushev M. N., Zaykov V. V., Kotlyarov V. A., Romanenko M.E. Chrome Spinel 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.

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.

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

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., Юминов А.М., Блинов И.А., Котляров В.А. Металлургические шлаки древнего рудника Воровская Яма (Южный Урал) // Геоархеология и археологическая минералогия. 2017. № 4. С. 128-133.

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., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Зональные оливины металлургических шлаков раннего бронзового века на Южном Урале по данным LA-ICP-MS картирования // Материалы IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение,

свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 14-17.

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.

Анкушев М.Н., Зайков В.В., Бахшиев И.И., Котляров В.А. Микровключения хромшпинелидов в древних металлургических шлаках поселения Аксар (Башкортостан). // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 102-107.

Анкушев М.Н., Зайков В.В., Котляров В.А. Турмалин из медных руд поселения бронзового века Каменный Амбар (Южное Зауралье) и возможные источники металлургического сырья. // Геоархеология и археологическая минералогия -2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 81-86.

Блинов И.А., Анкушев М.Н., Виноградов Н.Б., Юминов А.М. Геохимические особенности металлургических шлаков и руд поселения Устье (Южный Урал). // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 128-136.

ГЛАВА 1: ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ И АРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗУЧЕННОСТЬ ДРЕВНИХ ШЛАКОВ И ИХ АНАЛОГОВ

1.1. Metallurgical slags and their natural analogs: modern approaches to the study of the material composition

The study of mineralogy of metallurgical slags is necessary for modern industry, because it allows to solve the following applied and fundamental tasks:

- 1) possibility of reprocessing metallurgical slags for additional extraction from them of the main useful component (for example, copper), or of accompanying trace, noble and rare metals;
- 2) possibility of using the slags themselves, for example, in construction;
- 3) assessment of the impact of slag tailings of metallurgical production on the ecology of the surrounding environment during their transformation in surface conditions;
- 4) modeling of crystallization processes of volcanic igneous rocks, as well as ontogeny and geochemistry of minerals of volcanites.

Considering the insignificant, in comparison with modern, volume of metallurgical production in antiquity, the study of slags of the Bronze Age poses applied tasks that are not of great value. At the same time, they have a key significance for the fundamental study of the system of ancient metal production. Besides this, slags are direct analogs of pyrogenic and volcanogenic rocks, as they crystallize under conditions of high temperatures, low pressure and in a short time. Therefore, on the basis of analysis of mineralogical-geochemical features of slags, it is possible to draw parallels with natural igneous rocks and minerals, and also to fix the differences that arise, for example, during crystallization in superfast time or from a melt of a specific composition.

The closest natural analogs of technogenic slags are pyrogenic or pyrometamorphic rocks, which arise during natural remelting of natural rocks and protoliths under thermal influence during the burning of carbonaceous, bituminous and oil-bearing layers. Mineralogy of fire rocks of the Chelyabinsk coal basin, in particular, a rare and exotic detail, is studied in the works of B.V. Chesnokov with co-authors [Chesnokov, 1997]. In the publications of B.V. Chesnokov, a detailed overview and classification of exogenous minerals of hot terrigenous rocks, some of which were discovered by the authors or were the first finds in the region. One of the best domestic works on pyrogenic rocks is the monograph by A.V. Sokol and others [2005].

Здесь детально рассмотрены процессы горения каустобиолитов, минералогия, петрография, геохимия продуктов пирометаморфизма. Отдельная глава посвящена пирогенным породам, образующимся при горении угольных отвалов Челябинского бассейна. Детально охарактеризованы порядок и особенности кристаллизации пирогенных пород. В книге рассматриваются геохимические особенности минералов пирометаморфитов, в частности оливина, обладающего зональностью и в условиях быстрого застывания расплава включающего в себя частицы стекла. Одной из лучших зарубежных обзорных работ является монография «Pyrometamorphism» [Grapes, 2010]. В работе также рассматривается механика процессов горения и изменения пород под их воздействием, фульгуриты, импактиты. Отдельные главы посвящены пирометаморфизму пород различного состава, горящим терриконам, металлургическим, доменным, зольным шлакам. Большой раздел рассматривает кристаллизацию отдельных минералов в остывающем расплаве.

Минералогии, петрографии, геохимии, физической химии современных шлаков и продуктов термической переработки минерального сырья посвящено огромное количество научных трудов. Классической отечественной работой является «Петрография технического камня» [Белянин и др., 1952]. В монографии широко освещены минералогия и петрография огнеупорных и керамических материалов различного состава, цементов, клинкеров и стекол. Отдельная глава посвящена шлакам: приводится история их минералого-петрографических исследований, рассматривается химический состав и минералогия, физико-химические параметры систем расплавов. В книге приведены сведения по сталеплавильным, доменным, ферросплавным, а также шлакам цветной металлургии и топливным.

Хорошим пособием по изучению техногенных пород является монография В.А. Перепелицына «Основы технической минералогии и петрографии». Приведены сведения о минералогии и петрографии огнеупоров, керамических материалов, шлаков. Рассмотрен их состав, физико-химические свойства. Достоинством труда является описание основных минералов технических пород, их диагностические свойства. Большое внимание уделено фазовым диаграммам двойных и тройных систем.

Большое количество диаграмм состояния двойных и тройных систем различного состава содержится в монографии Slag Atlas [Allibert et al., 1995]. В издании рассматриваются основные методы анализа, которые можно использовать для изучения структуры, минералогии и химического состава шлаков. Большой раздел посвящен минералогии и структурам, приводится петрографическое описание ряда образцов. В книге также присутствует информация о минералогии и петрографии технических пород. Большое внимание уделено физико-химическим параметрам систем шлаковых расплавов.

Таким образом, химизм, минералогия, петрография и основные процессы, происходящие при кристаллизации, достаточно полно изучены для современных металлургических шлаков и их природных аналогов. В то же время, древние образцы изучены значительно хуже.

1.2. Обзор зарубежных исследований древних металлургических шлаков

Минералогия, условия образования и попытки восстановления исходного протолита древних металлургических шлаков в зарубежной литературе освещены значительно шире и глубже, чем исследования отечественных объектов. Это связано с практикой междисциплинарных исследований на археологических объектах и развитием приборной базы и аналитических техник. Одним из ключевых зарубежных ученых в области археометаллургии и геоархеологии был Р. Craddock, автор работ «Scientific studies in early mining and extractive metallurgy» [1980], «Furnaces and smelting technology in Antiquity» [1985] и «Early Metal Mining and Production» [1995], в которых были изложены результаты изучения продуктов древней металлургии, металлов и экспериментальных исследований, касающихся объектов основных древних металлургических центров мира. Классическим трудом по изучению металлургии Европы является книга «The early history of metallurgy in Europe», где освещаются вопросы быта древних металлургов, источников медных и железных руд, особенностей шлаков и других продуктов металлургии. Глава о рудоподготовке содержит четкие схемы, поясняющие методы дробления и обогащения руды [Tylecote, 1987]. Еще одной важной публикацией, посвященной изучению древних металлургических шлаков, является «The Identification of Slags from Archaeological Sites». В монографии изложены методы полевого и лабораторного определения, приведен химический и минеральный состав образцов, в частности основные и акцессорные минералы древних шлаков. Детально рассмотрены шлаки передела окисленных, сульфидных медных руд, железные, оловянные и свинцовистые, бронзолитейные, а также неметаллургические разновидности [Bachmann, 1982]. Нужно заметить, что степень изученности металлургических артефактов с археологических памятников бронзового века Евразии с середины XX в. по нач. XXI в. существенно выросли благодаря применению широкого спектра аналитических методик. Отличный обзор современных зарубежных работ, посвященных изучению древних металлургических шлаков, представлен в публикации D. Bourgarit [2019]. Автор остро поднимает вопросы научной актуальности изучения шлаков минералогическими, петрографическими и петрохимическими методами. Также здесь приведен наиболее полный анализ исследований шлаков естественно-научными методами, проведенных на рубеже XX-XXI вв. Результаты применения различных видов анализа для археологических объектов, в

том числе связанных с металлургией, приведены в сборнике «Archaeological chemistry: analytical techniques and archaeological interpretation». К этим аналитическим методам относятся: валовый химический анализ, ICP-MS, LA-ICP-MS, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, изотопный анализ свинца и многие другие [Glascok et al. 2007]. Метод LA-ICP-MS в археологии подробно рассмотрен в сборнике статей «Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology». Рассматриваются возможно применения и интерпретации результатов анализа керамики, стекла, меди, бронз и других металлов, а также металлургических шлаков [Dussubieux et al., 2016].

Во многих публикациях авторы весьма детально отражают минералогию древних шлаков, исследуя не только минеральные и металлические включения, но и главные породообразующие минералы. Так, в средневековых шлаках Западных Альп детально изучена минералогия оливина: зафиксированы зональные кристаллы, ядро которых сложено форстеритом, а кайма – фаялитом, и цепочечные кристаллы, возникающие при быстром застывании расплава. По данным фазовых диаграмм авторы установили температурный интервал кристаллизации оливина в 1380–1290°C [Tuimati et al., 2005].

В статье, посвященной железным шлакам Сардинии, иллюстрируется большое количество дендритов вюстита и скелетных кристаллов фаялита. Авторы доказывают возможность применения геохимических маркеров, в частности редких земель, для установления рудного протолита [Mameli et al., 2014].

В древних шлаках Египта исследователи фиксируют также большое количество вюстита, но основным минералом является оливин, который образует зональные кристаллы, где ядро сложено фаялитом, а кайма – кирштейнитом. По минеральному составу, в частности фаялиту, установлена температура плавления древних железных шлаков около 1100°C [El-Rahman et al., 2013].

Детально изучена минералогия, петрография и геохимия средневековых медных шлаков Польши. Выделяется два типа: массивный, состоящий из силикатного стекла, оливина и герцинита, и пористый состоящий из двух типов силикатного стекла, оливина, ферросилита и минералов группы SiO₂ (кристобалит и кварц). Морфология кристаллов оливина, минеральный состав и распределение микроэлементов в минералах шлака в этих типах варьирует, что согласуется с различными скоростями охлаждения. Фазовые диаграммы показывают, что большинство образцов затвердевали в неравновесных условиях в результате быстрого охлаждения. Температура образования шлака составляла около 1200°C [Kierczak & Pietranik 2011].

Минералогия и петрография медных шлаков бронзового века изучена по материалам памятников Тироля (Австрия), где происходил металлургический передел богатых сульфидных руд с высокими содержаниями сурьмы. В медных шлаках региона широко распространены халькопиритовые, борнитовые, дигенитовые, халькозиновые, ковеллиновые капли. Авторы детально рассматривают и интерпретируют различные ассоциации элементов (Sb-As-Bi, Cu-Ag) для установления исходного протолита и технических особенностей металлургического передела [Krismer et al., 2013].

Минералогия медных металлургических шлаков позднего бронзового века, а также состав бронз известен также по памятникам Иберии (Португалия), где зафиксированы высокие содержания олова как в шлаках, так и медных изделиях. Авторы детально рассматривают соотношения меди и олова в образцах и воссоздают технологию плавки металла из руд [Valerio et al., 2013]. Шлаки с мышьяковистой медью широко распространены в юго-западной Иберии. В монографии, посвященной этому горно-металлургическому центру, автор использует большое количество аналитических методов, приводит характеристику геологической ситуации, месторождений, которые являлись источниками руд. В книге приведено сравнение изотопных характеристик руд и археологических артефактов, детально древний восстановлен металлургический процесс [Hunt Ortiz, 2003].

Оловосодержащие шлаки позднего бронзового века зафиксированы также на Кавказе, где авторы предполагают использование в металлургическом переделе местного касситерита аллювиального происхождения. Также авторы доказывают применение в металлургии бронзового века именно сульфидных медных руд, к которым применялся сложный технологический процесс, включавших в себя предварительный обжиг руд [Erb-Satullo et al., 2015].

Исходя из минерального и химического состава шлаков, интерпретированы металлургические процессы на примере памятников позднего бронзового века на территории Италии, где разрабатывались богатые сульфидные руды. Авторы также уделяют внимание времени кристаллизации, исходя из морфологии кристаллов оливина. В работе использованы различные аналитические методы исследования шлаков: оптическая микроскопия, рентгеновская порошковая дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ и сканирующая электронная микроскопия. По морфологии, минералогии и химическому составу авторы выделяют три типа металлургических шлаков: крупнозернистый, массивный и плоский. Эти типы соответствуют определенной стадии металлургического процесса в древности: ошлаковка, «matting» и выплавка соответственно. Физическое моделирование операций на основе рассчитанных вязкостей и плотностей материалов показывает, что каждый из

отдельных этапов длился не менее нескольких часов при максимальной рабочей температуре (выше 1200°C) [Addis et al., 2016].

Детально изучены температурные особенности процесса кристаллизации шлаков выплавки свинца и серебра в средневековой Чехии. Здесь установлены пирротин, сфалерит, галенит и Cu-(Fe)-сульфиды. Разнообразная морфология кристаллов оливина (призматические, цепочечные, игольчатые, перистые) позволила определить время остывания расплава. Выделены два типа шлаков: закаленные, образованные в основном из стекла с высоким содержанием свинца, нерасплавленных реликтовых зерен кварца и полевых шпатов, и кристаллические, состоящие в основном из богатого железом оливина (фаялита) и стекла. Проекция объемного состава образцов на тройную систему SiO₂-PbO-FeO использовалась для грубой оценки температуры образования шлака, лежащей между 800 и 1200°C [Ettler et al., 2009].

Детальные археологические и геолого-минералогические исследования проведены по памятникам раннего бронзового века в Иордании, меднорудной базой для которых служили медистые песчаники месторождения Фейнан. Решались вопросы, касающиеся геологии месторождений полезных ископаемых, а также геохимии и анализа изотопов свинца руд, металла и шлаков с целью восстановления технологии процесса. Эти исследования показали различия в образцах разных временных периодов. Шлак раннего бронзового века имеет низкую температуру плавления и довольно неоднороден. В его состав входят FeO, SiO₂ и CaO или CaO, MgO и SiO₂. Флюсы не использовались, футеровка тигля почти не влияла на химический состав. Чрезвычайно высокие концентрации оксидов меди и меди (до 60% Cu₂O) демонстрируют, что в то время были доступны богатые руды. Основными компонентами шлака являются оксиды Cu и Fe (делафоссит, куприт, магнетит). Фаялит, обычно основная фаза археометаллургического шлака, не обнаружен. В более поздние периоды бронзового века получался обогащенный Mn силикатный шлак, основными компонентами которого являются тефроит, кнебелит, Mn-пироксены, и, в меньшей степени, оксиды марганца. Высокие концентрации CaO указывают на сильное поглощение керамической футеровки печи. Фейнанская медь характеризуется, за исключением свинца и иногда фосфора, относительно низкой концентрацией микроэлементов, что отличает ее от других рудных месторождений на Ближнем Востоке. Элементы, чувствительные к кислороду, такие как Fe, Zn и иногда свинец, выступают в качестве индикаторов технологических процессов. Коэффициенты распределения микроэлементов между медью и шлаком показывают, что независимо от парциального давления кислорода, As и Ni наиболее сильно осаждаются в металле. Co, наоборот, соединяется со шлаком, что приводит к более низкому содержанию Co-Ni в металле, чем в руде. Соотношение изотопов свинца в руде и металле одинаково

[Hauptmann, 2007]. Реликтовые сульфиды и сульфидные капли известны во-многих древних шлаках Евразии.

Богатые борнит-халькозин-ковеллиновые капли, реликтовые обломки халькопирита и вторичных Cu-сульфидов были установлены в нескольких типах медных шлаков позднего бронзового века в Трентино (Северная Италия). Для ряда образцов на всех известных участках в восточных итальянских Альпах, где отмечались случаи выплавки меди в эпоху бронзы, был проведен анализ изотопов свинца. Все исследованные плавильные шлаки из Трентино были охарактеризованы минералого-геохимическими методами. Было показано, что шлак является продуктом плавления шихт на основе халькопирита с незрелым технологическим процессом извлечения, так называемым «хальколитовым» процессом плавки. Анализ изотопов свинца ясно показывает, что руда была добыта из близлежащих месторождений [Chiarantini et al., 2009; Artioli et al., 2015].

Реликтовые обломки борнита, халькозина и халькопирита известны в шлаках раннего бронзового века на о. Серифос (Греция). Аналитическое исследование образцов, отобранных на двух участках, касалось технологических параметров процесса выплавки меди и свидетельствует об использовании смешанных оксидных и сульфидных медно-железных руд для получения нелегированной меди с незначительными включениями сульфида меди. [Georgakoroulou et al., 2011].

На острове Кеа, (Греция), были обнаружены древние металлургические шлаки с высоким содержанием Pb, Zn и Cu, что указывает на использование смешанных руд, содержащих соответствующие сульфиды. Обжиг руд был довольно тщательным, так как содержание серы в образцах низкое. Руды восстанавливались при относительно высоких потенциалах кислорода, при температурах, превышающих 1125°C, с образованием металлической меди, содержащей 1-2 мас. % Pb и небольшие примеси Fe и Zn. Точки плавления и вязкости расплавов были низкими, что указывает на использование флюсов. Шлаки относительно быстро охлаждали на воздухе [Pelton et al., 2015].

Выше указывалось, что запасы древних шлаков ничтожны по сравнению с промышленными, тем не менее, существуют современные работы, где рассчитывается возможность и рентабельность их переработки. Проведены эксперименты по кислотному и биологическому выщелачиванию древнего шлака, которые показали, что, что 1 тонна медного шлака содержит металлы на сумму 47 и 135 долларов США (для кристаллической и аморфной разновидности соответственно). Это позволяет предположить, что вторичная переработка таких материалов потенциально может быть как экономически, так и экологически приемлемой [Potysz & Kierczak, 2019].

В Восточной Европе начиная с раннего бронзового века и вплоть до финала эпохи бронзы разрабатывались рудники Бахмутско-Торецкой котловины (Восточная Украина), где медь, совместно с легирующими компонентами, добывалась из медистых песчаников Донбасса, обеспечивая потребность в сырье носителей ямной, катакомбной и срубной культур [Татаринов, 1977]. Древним рудникам Казахстана и Алтая посвящено множество работ С.С. Черникова [1949, 1960], А.Х. Маргулана [1973, 2001], С.У. Жауымбаева [1984] и др.

1.3. Изученность древнего металлургического производства на Южном Урале

Южный Урал в IV–II тыс. до н.э. являлся крупным горно-металлургическим регионом Евразии. На его территории выявлено несколько десятков медных месторождений, разрабатывавшихся на протяжении длительного времени: от начала бронзового века до эпохи железа [Черных, 1970]. Наиболее ранние сведения об использовании меди на Урале датируются энеолитом. Находки шлаков этого времени не известны, что объясняется, по-видимому, использованием самородной меди [Григорьев, 2013]. Первые достоверные свидетельства металлопереработки, найденные на Турганинском поселении в Приуралье, датируются 4 тыс. до н.э. и связаны с древнеямными кочевыми сообществами [Моргунова, 2017]. Добыча медных руд, металлургический передел, изготовление медных и бронзовых изделий относились к важнейшей сфере жизни и деятельности древнего населения. При археологических раскопках поселений и захоронений обнаруживается большое количество артефактов, связанных с горно-металлургической деятельностью, включая фрагменты руд, металлургических шлаков, металлических слитков, сплесков, литейные формы, плавильные тигли, готовые медные и бронзовые изделия [Krause, Koryakova, 2013; Koryakova, Erimakhov, 2014]. Первыми фундаментальными работами, посвященными металлургии бронзового века на Урале с применением естественно-научных методов, стали труды Е.Н. Черных [Черных, 1970; Черных, Кузьминых, 1989]. В этих исследованиях особое внимание уделялось химическому составу древних металлических изделий и определению вероятных источников рудного сырья. В дальнейшем это направление исследований развивалось С.В. Кузьминых и А.Д. Дегтяревой, которые по составу металлических изделий выделили несколько групп палеометалла, относящихся к культурам разного возраста [Кузьминых, 2004; Дегтярева, 2010]. Существенный вклад в изучение литья и кузнечных операций бронзового века Южного Урала на основе металлографического анализа внесен А.Д. Дегтяревой [2010].

Последовательное изучение металлургических шлаков бронзового века Зауралья с применением аналитических методов начато С.А. Григорьевым с соавторами [Григорьев,

1999], обратившими внимание на присутствие в шлаках хромшпинелидов из ультрабазитов [Григорьев и др., 2005]. С.А. Григорьев первым систематизировал образцы со срубных поселений степного Приуралья и сопредельных территорий Самарского Заволжья [Григорьев, 2004]. Metallургические шлаки Приуралья исследованы С.В. Кузьминых [2004] на примере крупного поселения бронзового века Горный 1 на Каргалинских рудниках с применением сканирующей и электронной микроскопии, а также рентгенофлуоресцентного анализа. С.В. Кузьминых отмечает высокий процент удержания меди в шлаковой массе в виде невосстановленных медных минералов и множества медных капель. Предполагается, что эти образцы были получены при прямой выплавке руд без добавки флюсов. Metallургические шлаки Южного Урала иногда обнаруживают сходство с материалами отдаленных регионов Евразии: так шлаки поселения Горный 1 в степном Приуралье обнаруживают структурную и минералогическую близость с артефактами Иордании [Кузьминых, 2004; Hauptmann, 2007].

Изучение состава индикаторных минералов шлаков и металлов, структуры расплавных включений меди и бронз было изложено в работах коллектива геоархеологической группы Института минералогии УрО РАН под руководством В.В. Зайкова [Zaykov et al., 2012; Зайков и др., 2013; Zaykov et al, 2018]. В последнее время для изучения минералогических особенностей древних шлаков памятников Урала и Казахстана стала активно использоваться сканирующая электронная микроскопия и LA-ICP-MS [Анкушев и др., 2018, Artemyev et al., 2018].

Месторождения, разрабатывавшиеся в бронзовом веке на Южном Урале, и служившие меднорудной базой для древних металлургов, рассмотрены в трудах Е.Н. Черных [1970]. Тщательно изучены рудники в зоне окисления колчеданных месторождений зоны Главного Уральского разлома [Зайков и др., 2012] и Мугоджарского горно-металлургического центра [Юминов и др., 2013]. Медные рудники Зауралья, наиболее информативными из которых являются Воровская яма, Новотемирский и Новониколаевский, изучены с точки геологической позиции, минералогии медных руд и металлургических шлаков, найденных непосредственно на руднике [Анкушев и др., 2018]. В Приуралье изучены горные выработки бронзового века (шурфы и шахты), заложенные в медистых песчаниках Каргалинского горно-металлургического района [Каргалы..., 2002].

При детальной изученности археологического контекста многих памятников Приуралья и Зауралья, информация о минералогии и геохимии металлургических шлаков большинства объектов эпизодична, либо отсутствует вовсе. К настоящему времени можно отметить лишь небольшое количество публикаций, посвященных археологическим памятникам Южного Урала, в которых присутствует информация об источниках и продуктах

металлургии бронзового века. Сюда можно отнести публикации по минералогии древних шлаков С.А. Григорьева [2005, 2013, 2015], С.В. Кузьминых [2004], В.В. Зайкова [2011, 2013]; по тематике древних рудников – труды Е.Н. Черных [1970, 2002, 2004]; по составу древних металлических изделий – труды Е.Н. Черных [1970], совместно с С.В. Кузьминых [1989, 2004], А.Д. Дегтяревой [2010], В.В. Зайкова [2011, 2016]. В публикациях этих и других авторов, посвященных вопросу древней металлургии, информация, как правило, ограничена отдельным объектом, либо аналитическим методом.

1.4. Горно-металлургические центры Южного Урала и характеристика объектов исследования

В результате многолетних исследований древних археологических памятников, на территории Южного Урала было выделено три крупных горно-металлургических центра (ГМЦ) бронзового века [Черных, 1970; Зайков и др., 2013] (рис. 1):

I. Приуральский ГМЦ с многочисленными месторождениями медистых песчаников, освоенных мобильными скотоводами – носителями древнеямной культуры в эпоху ранней бронзы в IV–перв. пол. III тыс. до н.э. [Богданов, 2004; Моргунова, 2014; Богданов, 2017; Богданов и др., 2018]. В среднем бронзовом веке северная группа месторождений, вероятно, разрабатывалась носителями уральской абашевской культуры. В позднем бронзовом веке во II тыс. до н.э. масштабные работы по добыче медистых песчаников производились представителями пастушеских культур срубной и алакульской общностей [Черных, 2002; Kupstova et al., 2018].

II. Зауральский ГМЦ – связан с разработками зон окисления колчеданных, скарновых и сульфидно-кварцевых месторождений, локализованных в вулканитах и ультрабазитах. Исследователи выделяют несколько этапов освоения месторождений: синташтинский 2000–1700 лет до н.э. [Koryakova, Epimahov, 2014], алакульский 1700–1200 лет до н.э. [Епимахов и др., 2005] и культур финальной бронзы [Koryakova, Epimahov, 2014]. Но, судя по спектральным анализам металлических изделий, капель черновой меди и кусков обожжённой руды с поселений кысыкульско-суртандинской культуры, активно взаимодействовавшей с древнеямной, первые попытки освоения Зауральского ГМЦ также могут относиться к началу бронзового века [Крижевская, 1977; Матюшин, 1982].

III. Уральско-Мугоджарский ГМЦ – наименее изученный регион, северная группа рудников, вероятно, разрабатывалась с начала бронзового века носителями ямной культуры, но наиболее масштабные горные работы на офиолитовых рудопроявлениях зоны окислений многочисленных месторождений колчеданного, скарнового и сульфидно-кварцевого типов

[Yuminov et al., 2013] проводились в позднем бронзовом веке популяциями алакульской общности [Ткачев, 2011; 2017].

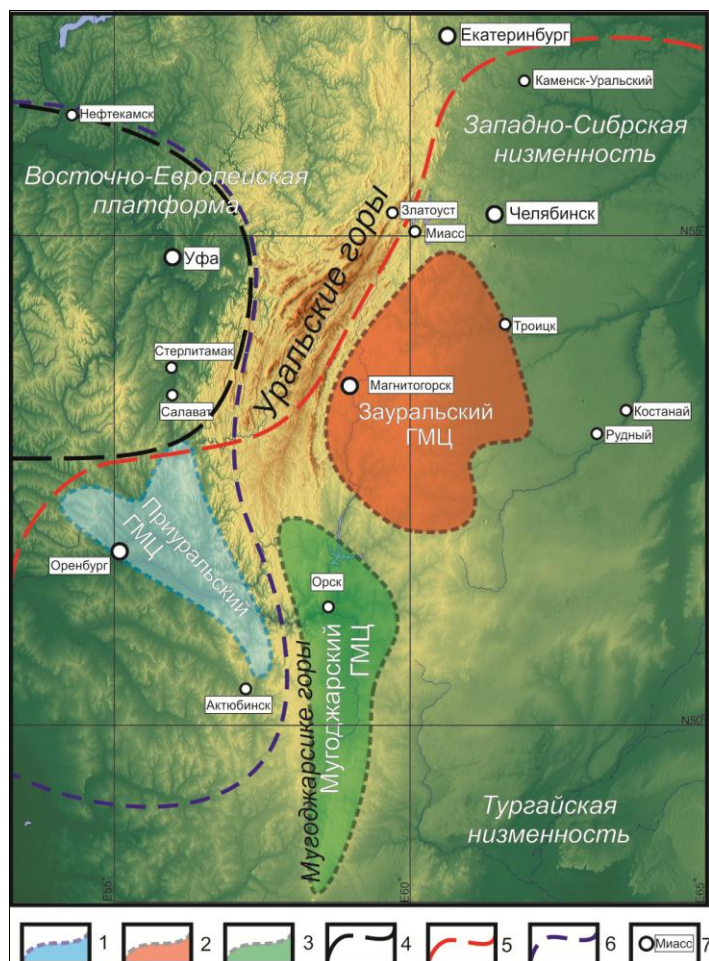


Рис. 1. Схема расположения горно-металлургических центров и основных культурно-исторических общностей на Южном Урале (автор Артемьев Д.А. по [Горбунов и др., 1986; Зданович, 1988; Черных и др., 2002; Аркаим..., 2016; Богданов и др., 2018; Юминов и др., 2013])

1 – Приуральский ГМЦ, 2 – Зауральский ГМЦ, 3 – Мугоджарский ГМЦ, 4 – уральская абашевская культура, 5 – алакульская культура, 6 – срубная культура, 7 – населенные пункты.

В работе будут преимущественно рассмотрены объекты Зауральской ГМЦ, принадлежащие двум основным культурно-историческим общностям: синташтинской (включая синташтинско-петровскую) и срубно-алакульской (табл. 1)

Таблица 1.1

Культурно историческая принадлежность поселений бронзового века на Южном Урале

Поселение	Культурно-историческая общность	Абсолютная датировка
Каменный Амбар	Синташтинско-петровская	2030–1870 cal. BC [Epimakhov, Krause, 2013]
	Срубно-алакульская	1980–1780 cal. BC [Epimakhov, Krause, 2013]
Коноплянка	Синташтинско-петровская	1920–1745 cal. BC [Шарапова и др., 2014]
Устье	Синташтинско-петровская	2030-1740 cal. BC [Древнее Устье..., 2012]
Сарым-Саклы	Синташтинская	Не проводилась
Левобережное	Синташтинская	1930-1770 cal. BC [Петров и др, 2019]
Зингейский микрорайон	Срубно-алакульская	Не проводилась

Наложение датировок различных культурно-исторических периодов (рис. 3) может быть обусловлено рядом причин: постепенной, а не взрывной сменой культурных традиций; анализом различного материала (уголь, кости, нагар на сосудах), а также значительными погрешностями радиоуглеродного метода. В результате можно резко ограничить датировку с приведением одного числового значения, что будет в корне неверным, либо указывать значительные временные интервалы для периодов, которые могут накладываться друг на друга, но будут более представительными и верными. Абсолютные датировки и соотношение во времени различных культурно-исторических этапов в бронзовом веке на Южном Урале приводятся в статье А.В. Епимахова с соавторами (рис. 2) [2005].

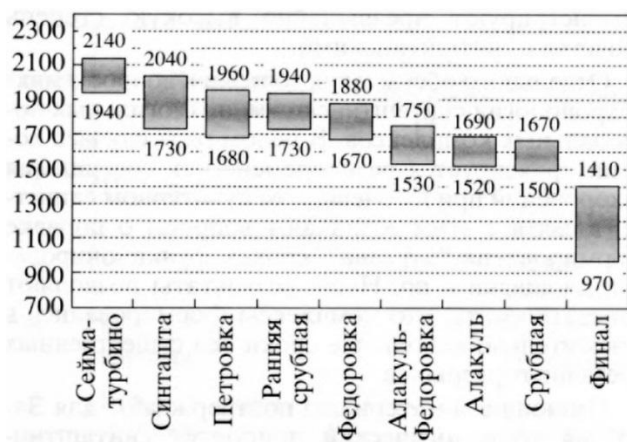


Рис. 1.2. Соотношение археологических культур Южного Зауралья в бронзовом веке по результатам датирования радиоуглеродным методом [Епимахов и др., 2005].

Синташтинская культура начала позднего бронзового века (2000–1700 лет до н.э.)

Синташтинская культура, относящаяся к ранней фазе позднего бронзового века, распространена в Южном Зауралье: от восточного склона Уральского хребта до границы Зауралья с Западно-Сибирской низменностью [Генинг и др., 1992]. В Поволжье памятники этой культуры относят к потаповскому культурному типу [Кузнецов, Семенова, 2000]. В плане онтогенеза металлокомплекс синташтинских памятников связан с деривацией традиций абашевской культуры вследствие миграции из лесостепных районов Южного Урала в степи Зауралья и Приуралья. В настоящее время в этом районе известно 22 укрепленных поселения, расположенных по берегам рек Уральского и Тобольского бассейнов, а также свыше 15 некрополей (рис. 3). Большая часть археологических памятников расположена на территории Челябинской и Оренбургской областей, и сопредельных районов Казахстана [Logvin, 2002; Ткачев, 2006, 2007]. Один из ведущих исследователей синташтинских памятников Н.Б. Виноградов считает, что горно-металлургическая деятельность играла особо значимую роль в среде носителей культуры, структурируя и все остальные сферы жизни древнего населения [Древнее устье, 2013]. На

всех поселениях синташтинской культуры многочисленны находки медной руды, шлаков, слитков и сплесков меди, металлического лома и литейных форм. В погребальных комплексах широко представлены медные и бронзовые изделия [Koryakova, Erimakhov, 2014].

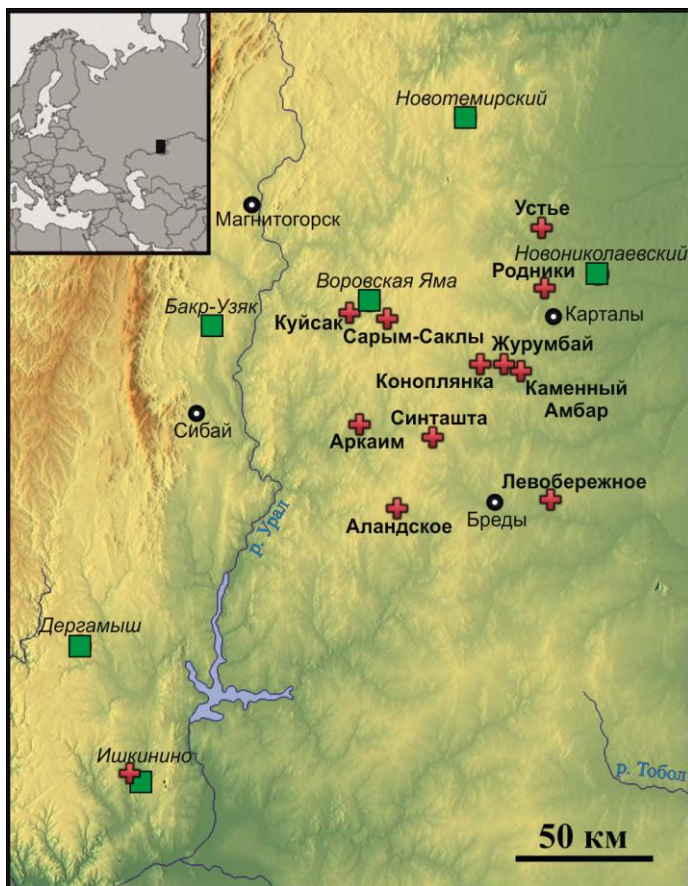


Рис. 1.3. Схема расположения памятников бронзового века Зауральского ГМЦ в Южном Зауралье. Квадратами обозначены древние рудники, крестами – поселения Урале (автор Анкушев М.Н. по [Макурова, Петров, 2017]).

Основные объекты исследования, представляющие синташтинскую культуру

Поселение Каменный Амбар расположено в Карталинском районе (Челябинская обл.) на левом берегу р. Карагайлы-Аят, относящейся к бассейну р. Тобол (рис. 1). Первые раскопки здесь произведены в 1990 г. Исследования возобновились в 2005 г. и продолжались до 2013 г. [Krause, Koryakova, 2013]. Поселение Каменный Амбар имеет скругленно-прямоугольную форму, со всех сторон оно ограничено развалом обводной стены. При проведении раскопок обнаружено большое количество фрагментов металлургических шлаков, медных руд, металлических слитков и готовых орудий труда. Установлено, что в истории «жизни» поселения было два периода: синташтинско-петровский 2030–1870 cal. BC и срубно-алакульский 1980–1780 cal. BC (см. табл. 1) [Erimakhov, Krause, 2013].

Поселение Устье находится в 30 км севернее г. Карталы, на севере степной части Южного Урала, в 5.8 км юго-западнее пос. Солнце (Варненский район, Челябинской обл.).

Микрорайон древнего поселения был открыт и впервые обследован в 1983 г. Н.Б. Виноградовым. Поселение функционировало без значительного перерыва в конце среднего и начале позднего бронзового века. В его истории выявлено два периода: синташтинский и петровский. Значительная часть артефактов, найденных здесь, связана с металлургией и обработкой меди – тут установлены остатки металлургических печей, медные руды, шлаки, капли и слитки металла, заготовки-отливки, металлические изделия [Древнее Устье..., 2013].

Поселение Коноплянка было открыто И. М. Батаниной при дешифрировании материалов аэрофотосъемки [Зданович, Батанина, 2007]. Памятник расположен в верховьях р. Карагайлы-Аят (Челябинская область). В процессе раскопок выяснилось, что многолетней распашкой частично разрушен культурный слой. Коноплянка является однослойным памятником с датировкой по углероду (1920–1745 cal. BC). По особенностям керамики отнесена к синташтинско-петровскому времени. Здесь найдены фрагменты металлургических шлаков и сплесков меди [Шарапова и др., 2014].

Поселение Сарым-Саклы открыто И.М. Батаниной в 1987 г. в результате дешифрирования аэрофотоснимков. Расположено на территории Кизильского района (Челябинская обл.), на правом берегу р. Зингейка (бассейн р. Урал), между пос. Кацбахский и Заря (см. рис. 1). Впервые обследовано на местности в 1988 г. С.А. Григорьевым и А.И. Гутковым. В 1995 г. А.Д. Таировым и в 2014 г. И.В. Чечушковым для уточнения хронологической и культурной принадлежности поселения были заложены шурфы, в которых были найдены фрагменты керамических сосудов синташтинского типа и металлургических шлаков [Макурова, Петров, 2017]. Поселение имело правильную округлую форму, окружалось оборонительной стеной, внешним рвом и наружным валом.

Поселение Левобережное (Синташта II) расположено в Брединском районе Челябинской области, на левом берегу реки Синташта (бассейн реки Тобол), на окраине поселка Комсомольский. Открыто в 1989 году И.М. Батаниной в результате дешифрирования аэрофотоснимков [Макурова, Петров, 2017]. До недавнего времени оно являлось одним из наименее изученных укрепленных поселений на Южном Урале. Исследования, проведенные археологической экспедицией Заповедника «Аркаим» в 2015–2018 гг., позволили установить, что на раннем, синташтинско-петровском этапе, поселение имело линейную планировку и представляло собой два комплекса жилищ, выстроившихся по двум сторонам центральной улицы и окруженных общей стеной и рвом; а на позднем, черкаскульско-межевском этапе, поверх остатков более ранних сооружений был возведен поселок из шести отдельно стоящих жилищ. Хозяйство синташтинско-петровского этапа базировалось на скотоводстве при большой роли металлургии и обработки меди и бронзы, и заметном значении гончарного производства, ткачества, обработки камня, кожи и кости, имевших

характер домашних промыслов. Позднее роль металлургии в хозяйстве уменьшилась, но основные его отрасли и орудийный комплекс демонстрируют определенную преемственность, так же, как и жилищная архитектура поселения. На поселении найдены многочисленные следы металлургического производства, а также медные и бронзовые изделия: крюк, стержень, пластина, слиточки и капли металла.

Алакульская культура позднего бронзового века (1700–1300 лет до н.э.)

Алакульская культура сформировалась в лесостепных районах Зауралья на синташтинском субстрате. Синхронна раннесрубным памятникам покровского типа в Поволжье, на Среднем Дону и в Приуралье. Памятники алакульской культуры распространены на территории от верховьев рек Урал и Миасс на западе до междуречья Ишима и Иртыша на востоке; от границы лесостепи и южно-таежной зоны Западной Сибири на севере до полупустынь Южного Казахстана [Епимахов, 2009]. Выразительные памятники западно-алакульской культурной группы выявлены в Восточном и Юго-Восточном Приуралье [Ткачев, 2007]. Алакульские культурно-хронологические горизонты установлены на ряде погребальных и поселенческих памятников синташтинской культуры [Епимахов, 2009]. Свидетельств металлургической деятельности на алакульских поселениях, в отличие от ранних синташтинских, значительно меньше.

Основным объектом для исследования металлургической деятельности алакульской культуры, явилось многослойное поселение Каменный Амбар, рассмотренное выше. Помимо алакульского горизонта этого поселения, для характеристики металлургических особенностей этого периода в Зауралье, исследовались шлаки с поселений Зингейского археологического микрорайона. В сезонах 2014–2015 гг. в долине р. Зингейка (левый приток р. Урал) под руководством И.В. Чечушкова и И.П. Алаевой была проведена археологическая разведка. На участке от пос. Кацбах до пос. Заря Кизильского района Челябинской области протяженностью 5 км представлены девять неукрепленных поселений с материалами позднего бронзового века и финала бронзового века: Кацбах I, Кацбах II, Кацбах IV, Кацбах VI, Лебяжье I, Лебяжье IV, Лебяжье VI, Заря I, Заря IX [Гутков, 1989]. Культурный слой памятников исследовался с помощью шурфов, на шести поселениях были обнаружены металлургические шлаки. Горизонты неукрепленных поселений, включающие шлаки, содержали фрагменты керамических сосудов алакульской и срубной культур и могут быть датированы поздним бронзовым веком. Широкими площадями раскапывалось только поселение Лебяжье VI, где определен единый срубно-алакульский культурно-хронологический пласт населения. На этом объекте обнаружены также шлаки, капли бронзы, металлические изделия [Петрова, 2004].

ГЛАВА 2. МИНЕРАЛОГИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ

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.

Среди всего спектра металлургических шлаков бронзового века Южного Зауралья по минералогическим и текстурным особенностям было выделено два основных типа, различающихся по текстурно-структурным особенностям, минеральному и химическому составу (табл. 2.1): хромитсодержащие и сульфидсодержащие (рис. 2.1).

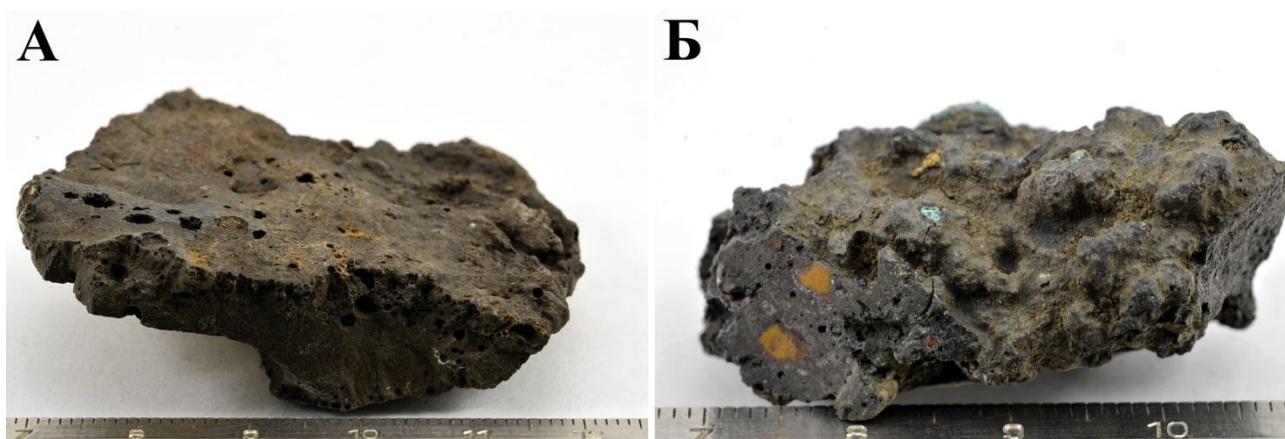


Рис. 2.1. Фрагменты хромитсодержащих (А) и сульфидсодержащих (Б) шлаков Южного Зауралья (поселение Устье).

Хромитсодержащие разновидности обычно представляют собой фрагменты так называемых шлаковых лепешек (в зарубежной литературе употребляется термин «flat slag» [Addis et al., 2016]), образующихся в верхней части тигля, над слитком выплавленной меди. Верхняя сторона лепешки неровная, на ней часто фиксируются отпечатки растительности, древесины итд. Нижняя часть (примыкающая к слитку металла) ровная, стекловидная, с большим количеством пор от выходящего воздуха и газов. Шлаки этого типа имеют характерный бортик (или закраину), образующуюся при медленном стекании расплава с края тигля. Самые крупные фрагменты этого типа имеют размер 5–7 см, но обычно встречаются обломки величиной 2–3 см. Форма лепешковидная, цвет темно-бурый, темно-серый до черного. Пористость неравномерная (1-10% от образца). Текстура микропорфировая.

Сульфидсодержащие шлаки обычно формируют комковатые фрагменты различного размера («massive slag» [Addis et al., 2016]), по ним редко можно установить верхнюю и нижнюю часть образца при плавке. На поверхности часто фиксируются окисленные

корольки меди и сульфидов, сложенные различными вторичными минералами меди. Фрагменты этого типа обычно имеют размер 2–4 см, форма комковатая. Цвет шлаков черный, темно-бурый. Пористость неравномерная (1-10% от образца). Текстура микропорфировая.

Шлаки, относящиеся к хромитсодержащему типу, содержат реликтовые включения хромшпинелидов, серпентинитов и характеризуются большим количеством стекла (табл. 2.2); в сульфидсодержащем типе отмечаются отдельные включения вторичных сульфидов, новообразованного вюстита при практически полном отсутствии хромшпинелидов и значительном количестве магнетита (рис. 2.2). Детальная характеристика выделенных типов приводится ниже.

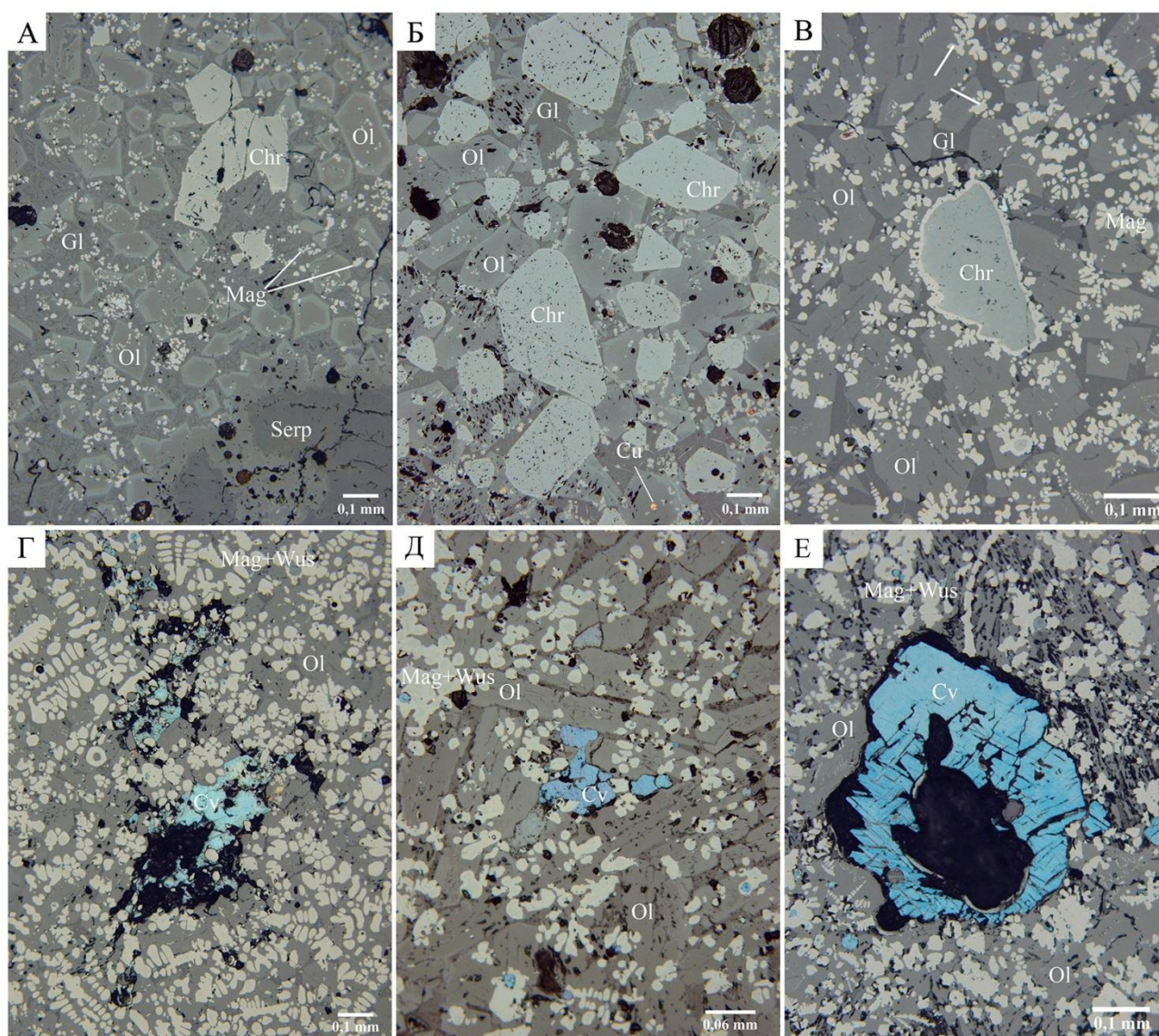


Рис. 2.2. Реликтовые и новообразованные минералы хромитсодержащих (А, Б, В) и сульфидсодержащих (В, Г, Д) металлургических шлаков бронзового века. Фото в отраженном свете. А, Б, Г, Д – поселение Каменный Амбар; В, Е – поселение Коноплянка.

Таблица 2.1

Основные минералы металлургических шлаков бронзового века Южного Урала

Минерал	Количество в образце, %	Морфология	Размер индивидов	Состав	Особенности состава
<i>Хромитсодержащие шлаки</i>					
Оливин	60-80	Призматические зональные кристаллы, цепочечные и скелетные кристаллы	Крупные кристаллы до 0,4-0,6 мм, от первых мкм для скелетных кристаллов	Зональные крупные кристаллы форстерит-фаялитового состава, скелетные кристаллы фаялитового состава	Повышенные содержания Cu, P, PЗЭ
Магнетит	10-30	Идиоморфные индивиды, скелетные кристаллы и мелкие симплектитовые вроски в оливине	До 0,2 мм	Стехиометричный	
Стекло	10-20	Матрица	–	Основной, петрохимический ряд нормальный	Высокие содержания P, PЗЭ
Хром шпинелиды	1-2	Идиоморфные зерна, часто с изъеденными границами	0,1-0,5 мм	Хромит, алюмохромит, субферриалюмохромит	По периферии фиксируется хроммагнетитовая кайма
<i>Сульфидсодержащие шлаки</i>					
Оливин	40-60	Цепочечные и скелетные кристаллы	0,1-0,3 мм	Фаялитовый	Повышенные содержания Cu, P, PЗЭ
Магнетит	20-30	Амебовидные индивиды, скелетные кристаллы и мелкие симплектитовые вроски в оливине	0,1–0,2 мм	Стехиометричный	
Вюстит	15-30	Амебовидные индивиды, скелетные кристаллы, сростки с магнетитом	0,1–0,2 мм	Стехиометричный	
Стекло	<10	Матрица	–	Низкокремнистое, железистое, петрохимический ряд нормальный	Высокие содержания P, PЗЭ
Сульфиды	<1	Округлые оплавленные обломки, корольки	0,1-0,8 мм	Халькозин, ковеллин	Высокие содержания Se, Co; низкие Ag, As

2.1. Хромитсодержащие шлаки обнаружены на укрепленных поселениях синташтинской культуры, таких как Сарым-Саклы [Гутков, 1989; Анкушев и др., 2016], и на синташтинских горизонтах многослойных памятников, таких как Каменный Амбар [Krause, Koryakova, 2013], Устье [Древнее..., 2013; Блинов и др., 2015], Левобережное [Петров и др., 2018; Анкушев и др., 2018]. Шлаки сложены оливинном (60–80 %, здесь и далее доля от общего объема образца), магнетитом (10–30 %), стеклом (10–20 %) и реликтовыми хромшпинелидами (1 %, редко более) (рис. 2.3). Единичны реликтовые находки обломков кварца и серпентинитов, а также микровключения сульфидов. Явных морфологических, текстурных и минералого-геохимических различий между хромитсодержащими шлаками разных южноуральских памятников бронзового века не выявлено.

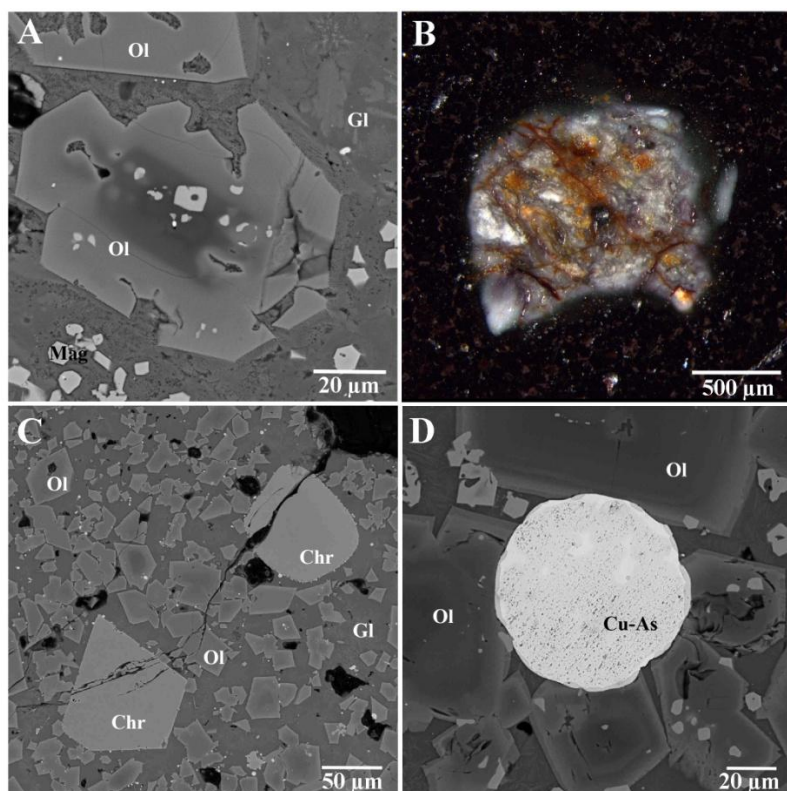


Рис. 2.3. Минералы хромитсодержащих шлаков. А – зональный кристалл оливина; В – реликт серпентинизированного ультрабазита в шлаке, поселение Каменный Амбар; С – зерна хромшпинелидов в шлаке, поселение Сарым-Саклы; Д – расплавное включение мышьяковой бронзы, поселение Устье. А, С, Д – фото в отраженных электронах; В – в отраженном свете.

Оливин образует идиоморфные призматические кристаллы, часто с хорошо выраженной зональностью (рис 2.4 А, Б, В) и скелетные кристаллы (рис 2.4 Г, Д, Е). В отражённом свете и BSE на периферии зёрен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями. Минерал представлен фаялитом, однако в центральных частях кристаллов увеличивается количество форстеритового минала, вплоть до формального соответствия форстериту (табл 2.3). Содержание CaO варьирует в пределах 0-1 мас. %, MnO – 0-0,5 мас. %. В некоторых анализах фиксируются небольшие примеси Cr₂O₃ и Al₂O₃, что может объясняться подсветкой микровключений стекла и хроммагнетита в кристаллах.

Минеральный состав металлургических шлаков поселения Каменный Амбар по данным рентгенофазового анализа

№ пробы	Тип шлака	Минеральный состав (прибл. мас. %)					аморфный кремнезем(~%)
		фаялит	шпинелиды	вюстит	кварц	кристобалит	
718/2998	Хромитсодержащий	63	25	–	<1	<1	>10
718/3175		79	9	–	<1	–	>10
718/3568		62	28	–	<1	–	~10
718/3827		67	11	–	<1	–	>10
718/4048		79	14	–	сл.	–	<10
718/2036	Сульфидсодержащий	39	28	27	<1	–	<10
718/2975		48	28	20	–	–	<10
718/3191		58	25	15	–	–	<10
718/4055		46	23	22	сл.	–	<10
718/4301		54	19	22	–	–	<10

Анализ выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, Cu-анод, графитовый монохроматор; расчет содержаний проведен методом Ритвельда в программном продукте SIROQUANTV 4. Прочерк – ниже предела обнаружения.

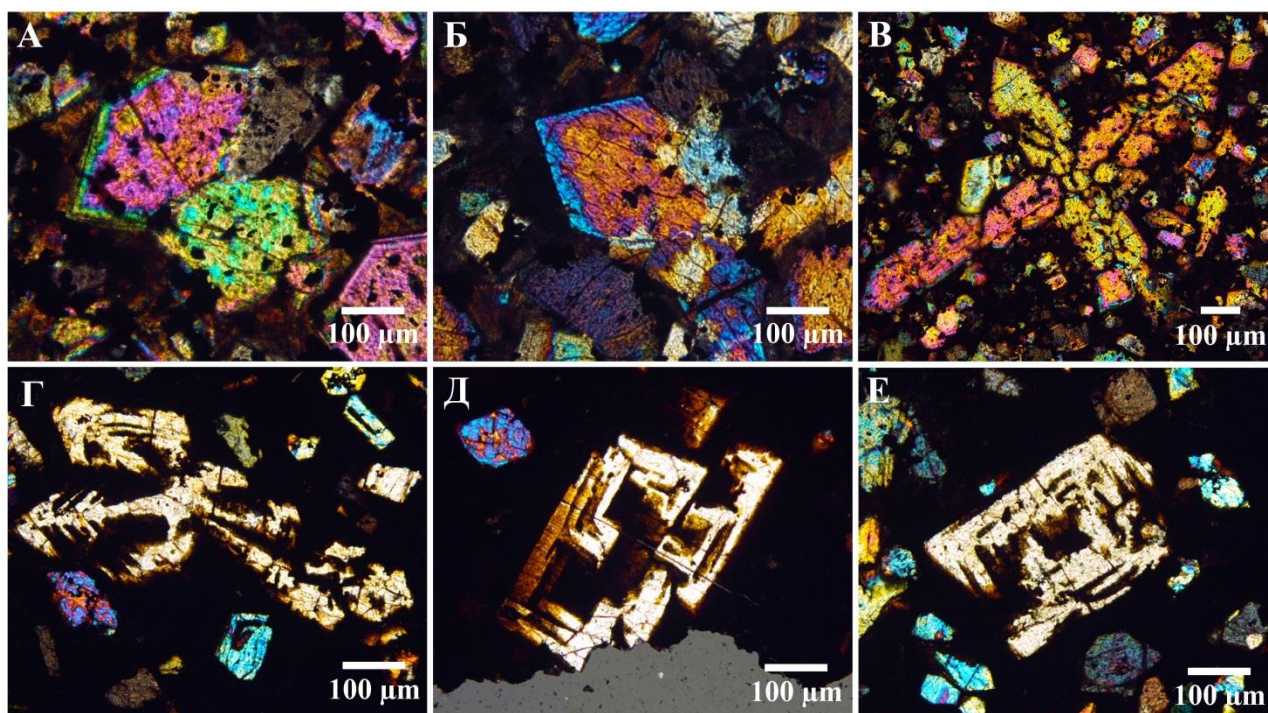


Рис. 2.4. Морфология кристаллов оливина в хромитсодержащем металлургическом шлаке. А, Б – зональные призматические кристаллы, поселение Устье, образец 161у-10864; В – сrostок зональных удлинённых кристаллов, поселение Устье, образец 161у-10864; Г, Д, Е – скелетные кристаллы, поселение Каменный Амбар, образец 718/4027. Проходящий свет, николи +.

Таблица 2.3

Состав зональных оливинов из хромитсодержащих металлургических шлаков Южного Урала

№ п/п	№ обр.	Зерно	Место анализа	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃	Кристаллохим. формула	Миналы, %
1.	3214-718, Каменный Амбар	1	Центр	30.34	63.5	6.16	–	–	–	(Fe _{1.73} Mg _{0.3}) _{2.03} Si _{0.98} O ₄	Fa _{85.26} Fo _{14.74}
2.			Центр	30.38	61.32	8.30	–	–	–	(Fe _{1.65} Mg _{0.4}) _{2.05} Si _{0.98} O ₄	Fa _{80.57} Fo _{19.43}
3.			Промежут. зона	31.00	64.76	3.96	0.28	–	–	(Fe _{1.77} Mg _{0.19} Ca _{0.01}) _{1.97} Si _{1.01} O ₄	Fa _{89.73} Fo _{9.78} Kr _{0.50}
4.			Промежут. зона	31.31	64.51	3.90	0.29	–	–	(Fe _{1.76} Mg _{0.19} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{89.81} Fo _{9.68} Kr _{0.52}
5.			Кайма	30.69	67.69	1.30	0.33	–	–	(Fe _{1.88} Mg _{0.06} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{96.11} Fo _{3.29} Kr _{0.60}
6.		2	Центр	31.36	62.61	5.08	0.29	–	–	(Fe _{1.7} Mg _{0.25} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{86.92} Fo _{12.57} Kr _{0.52}
7.			Кайма	30.60	67.01	1.42	0.41	–	–	(Fe _{1.87} Mg _{0.07} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.02} O ₄	Fa _{95.64} Fo _{3.61} Kr _{0.75}
8.		3	Без зональности	31.34	63.81	4.56	0.26	–	0.22	(Fe _{1.73} Mg _{0.22} Ca _{0.01} Cr _{0.01}) _{1.97} Si _{1.02} O ₄	Fa _{88.04} Fo _{11.21} Kr _{0.46}
9.		4	Без зональности	32.83	66.00	1.64	0.40	–	–	(Fe _{1.78} Mg _{0.08} Ca _{0.01}) _{1.88} Si _{1.06} O ₄	Fa _{95.05} Fo _{4.21} Kr _{0.74}
10.		5	Без зональности	32.47	60.32	6.98	0.23	–	–	(Fe _{1.6} Mg _{0.33} Ca _{0.01} Ni _{0.01}) _{1.95} Si _{1.03} O ₄	Fa _{82.07} Fo _{16.92} Kr _{0.40}
11.		6	Без зональности*	32.41	59.14	7.76	0.22	–	–	(Fe _{1.57} Mg _{0.37} Ca _{0.01}) _{1.94} Si _{1.03} O ₄	Fa _{80.74} Fo _{18.88} Kr _{0.38}
12.		7	Без зональности	32.29	64.69	2.67	0.35	–	–	(Fe _{1.76} Mg _{0.13} Ca _{0.01}) _{1.9} Si _{1.05} O ₄	Fa _{92.55} Fo _{6.81} Kr _{0.64}
13.		8	Без зональности	31.80	65.08	2.83	0.29	–	–	(Fe _{1.78} Mg _{0.14} Ca _{0.01}) _{1.92} Si _{1.04} O ₄	Fa _{92.32} Fo _{7.15} Kr _{0.53}
14.		9	Без зональности	32.06	65.27	2.41	0.26	–	–	(Fe _{1.78} Mg _{0.12} Ca _{0.01}) _{1.91} Si _{1.05} O ₄	Fa _{93.38} Fo _{6.14} Kr _{0.48}
15.		10	Без зональности	31.89	64.29	3.59	0.23	–	–	(Fe _{1.75} Mg _{0.17} Ca _{0.01}) _{1.93} Si _{1.04} O ₄	Fa _{90.57} Fo _{9.01} Kr _{0.42}
16.	3260г/718, Каменный Амбар	11	Кайма**	28.12	69.84	1.00	0.67	0.13	–	(Fe _{1.99} Mg _{0.05} Ca _{0.02}) _{2.07} Si _{0.96} Al _{0.01} O ₄	Fa _{96.18} Fo _{2.45} Kr _{1.18} Tf _{0.18}
17.			Центр	31.00	56.33	12.30	0.19	0.18	–	(Fe _{1.47} Mg _{0.57} Ca _{0.01}) _{2.06} Si _{0.97} O ₄	Fa _{71.60} Fo _{27.86} Kr _{0.31} Tf _{0.23}
18.			Центр	30.78	57.22	11.51	0.28	0.21	–	(Fe _{1.51} Mg _{0.54} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.06} Si _{0.97} O ₄	Fa _{73.08} Fo _{26.19} Kr _{0.46} Tf _{0.27}
19.			Промежут. зона***	30.27	63.26	6.03	0.44	–	–	(Fe _{1.72} Mg _{0.29} Ca _{0.02}) _{2.03} Si _{0.99} Al _{0.02} O ₄	Fa _{84.83} Fo _{14.41} Kr _{0.76}
20.		12	Кайма	33.28	64.75	0.91	0.65	–	–	(Fe _{1.75} Mg _{0.04} Ca _{0.02}) _{1.82} Si _{1.08} O ₄	Fa _{96.35} Fo _{2.41} Kr _{1.24}
21.			Кайма	30.48	59.43	5.07	3.81	1.03	0.07	(Fe _{1.61} Mg _{0.25} Ca _{0.13} Mn _{0.03}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{79.89} Fo _{12.15} Kr _{6.56} Tf _{1.40}
22.			Центр	34.81	39.90	23.87	0.74	0.72	0.09	(Mg _{1.02} Fe _{0.95} Ca _{0.02} Mn _{0.02}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{47.44} Fo _{50.57} Kr _{1.13} Tf _{0.87}
23.			Центр	34.27	41.28	23.28	0.31	0.41	0.23	(FeMgCa _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{49.39} Fo _{49.64} Kr _{0.48} Tf _{0.50}
24.			Центр	33.39	47.36	18.64	0.14	0.21	0.19	(Fe _{1.18} Mg _{0.83} Mn _{0.01}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{58.49} Fo _{41.02} Kr _{0.22} Tf _{0.26}
25.			Промежут. зона	32.42	51.13	13.61	1.82	0.85	0.08	(Fe _{1.31} Mg _{0.62} Ca _{0.06} Mn _{0.02}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{65.07} Fo _{30.87} Kr _{2.97} Tf _{1.10}
26.			Промежут. зона	33.42	45.36	18.52	1.11	0.77	0.04	(Fe _{1.13} Mg _{0.82} Ca _{0.04} Mn _{0.02}) _{2.01} SiO ₄	Fa _{56.30} Fo _{40.96} Kr _{1.77} Tf _{0.97}
27.			Центр	34.70	40.57	23.59	0.82	0.68	0.06	(MgFe _{0.97} Ca _{0.03} Mn _{0.02}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{48.10} Fo _{49.84} Kr _{1.25} Tf _{0.82}
28.			Кайма	30.29	59.26	5.54	3.40	1.00	–	(Fe _{1.61} Mg _{0.27} Ca _{0.12} Mn _{0.03}) _{2.03} Si _{0.99} O ₄	Fa _{79.54} Fo _{13.25} Kr _{5.85} Tf _{1.36}
29.			Центр	33.15	44.83	20.27	0.77	0.68	0.07	(Fe _{1.11} Mg _{0.89} Ca _{0.02} Mn _{0.02}) _{2.04} Si _{0.98} O ₄	Fa _{54.26} Fo _{43.72} Kr _{1.19} Tf _{0.83}
30.			Кайма	30.95	58.02	4.98	4.29	0.95	–	(Fe _{1.57} Mg _{0.24} Ca _{0.15} Mn _{0.03}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{79.10} Fo _{12.10} Kr _{7.49} Tf _{1.31}
31.			Промежут. зона	32.04	51.17	12.42	3.30	0.75	0.07	(Fe _{1.32} Mg _{0.57} Ca _{0.11} Mn _{0.02}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{65.36} Fo _{28.27} Kr _{5.40} Tf _{0.97}
32.			Центр	34.05	41.40	23.62	0.33	0.41	0.28	(Mg _{1.02} FeCa _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.04} Si _{0.98} O ₄	Fa _{49.09} Fo _{49.91} Kr _{0.50} Tf _{0.49}
33.			Центр	33.79	43.88	20.93	0.69	0.61	0.20	(Fe _{1.07} Mg _{0.91} Ca _{0.02} Mn _{0.02}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{53.07} Fo _{45.11} Kr _{1.07} Tf _{0.75}
34.			Промежут. зона	32.11	51.07	13.02	2.10	0.79	0.03	(Fe _{1.32} Mg _{0.6} Ca _{0.07} Mn _{0.02}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{65.67} Fo _{29.84} Kr _{3.46} Tf _{1.03}
35.	Центр	34.42	40.92	22.74	1.03	0.66	0.10	(Fe _{0.99} Mg _{0.98} Ca _{0.03} Mn _{0.02}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{49.05} Fo _{48.57} Kr _{1.58} Tf _{0.80}		

36.			Центр	34.35	40.25	23.61	0.74	0.62	0.04	(Mg _{1.01} Fe _{0.97} Ca _{0.02} Mn _{0.02}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{47.97} Fo _{50.15} Kr _{1.13} Tf _{0.75}	
37.			Кайма	30.25	58.96	3.66	5.74	0.99	0.04	(Fe _{1.61} Mg _{0.18} Ca _{0.2} Mn _{0.03}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{79.85} Fo _{8.83} Kr _{9.96} Tf _{1.36}	
38.			Центр	32.60	48.57	15.98	1.30	0.78	0.02	(Fe _{1.23} Mg _{0.72} Ca _{0.04} Mn _{0.02}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{61.09} Fo _{35.82} Kr _{2.10} Tf _{0.99}	
39.			Центр	33.97	42.70	21.64	0.84	0.67	0.01	(Fe _{1.04} Mg _{0.94} Ca _{0.03} Mn _{0.02}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{51.44} Fo _{46.45} Kr _{1.30} Tf _{0.82}	
40.			Кайма	30.08	59.29	3.89	5.10	1.04	–	(Fe _{1.63} Mg _{0.19} Ca _{0.18} Mn _{0.03}) _{2.03} Si _{0.99} O ₄	Fa _{80.33} Fo _{9.39} Kr _{8.85} Tf _{1.43}	
41.			Кайма	30.99	57.59	2.63	7.40	0.97	0.03	(Fe _{1.57} Mg _{0.13} Ca _{0.26} Mn _{0.03}) _{1.98} Si _{1.01} O ₄	Fa _{79.17} Fo _{6.44} Kr _{13.03} Tf _{1.35}	
42.	4027/718, Каменный Амбар	13	Центр	35.52	40.16	24.24	0.08	–	–	(Mg _{1.03} Fe _{0.95}) _{1.98} Si _{1.01} O ₄	Fo _{51.76} Fa _{48.12} Kr _{0.12}	
43.			Промежут. зона	35.52	49.20	15.11	0.16	–	–	(Fe _{1.22} Mg _{0.67} Ca _{0.01}) _{1.89} Si _{1.05} O ₄	Fa _{64.46} Fo _{35.28} Kr _{0.27}	
44.			Центр	35.65	40.36	23.83	0.16	–	–	(Mg _{1.01} Fe _{0.96}) _{1.97} Si _{1.05} O ₄	Fo _{51.14} Fa _{48.61} Kr _{0.25}	
45.		Промежут. зона	35.65	50.28	13.91	0.15	–	–	(Fe _{1.25} Mg _{0.62}) _{1.88} Si _{1.06} O ₄	Fa _{66.81} Fo _{32.94} Kr _{0.26}		
46.		14	Промежут. зона	33.12	55.57	11.08	0.23	–	–	(Fe _{1.44} Mg _{0.51} Ca _{0.01}) _{1.95} Si _{1.02} O ₄	Fa _{73.50} Fo _{26.11} Kr _{0.39}	
47.		15	Промежут. зона	35.39	52.13	12.24	0.24	–	–	(Fe _{1.31} Mg _{0.55} Ca _{0.01}) _{1.87} Si _{1.07} O ₄	Fa _{70.21} Fo _{29.38} Kr _{0.41}	
48.		16	Промежут. зона	34.83	44.29	20.74	0.13	–	–	(Fe _{1.08} Mg _{0.9}) _{1.98} Si _{1.01} O ₄	Fa _{54.40} Fo _{45.40} Kr _{0.20}	
49.		17	Промежут. зона	35.96	48.89	14.88	0.27	–	–	(Fe _{1.21} Mg _{0.66} Ca _{0.01}) _{1.87} Si _{1.06} O ₄	Fa _{64.54} Fo _{35.00} Kr _{0.46}	
50.			Центр	36.05	42.19	21.76	–	–	–	(Fe _{1.01} Mg _{0.93}) _{1.94} Si _{1.03} O ₄	Fa _{52.11} Fo _{47.89}	
51.		161у-10656, Устье	18	Без зональности	30.57	64.39	4.05	0.37	0.47	–	(Fe _{1.77} Mg _{0.20} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{88.74} Fo _{9.95} Tf _{0.66} Kr _{0.65}
52.	Без зональности			33.87	60.87	3.77	0.34	0.48	–	(Fe _{1.63} Mg _{0.18} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.83} Si _{1.08} O ₄	Fa _{88.85} Fo _{9.81} Tf _{0.71} Kr _{0.64}	
53.	19		Без зональности	34.62	59.41	4.52	0.26	0.53	–	(Fe _{1.57} Mg _{0.21} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.81} Si _{1.1} O ₄	Fa _{86.94} Fo _{11.79} Tf _{0.79} Kr _{0.49}	
54.	20		Без зональности	31.46	61.72	6.97	0.19	0.52	–	(Fe _{1.64} Mg _{0.33} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ SiO ₄	Fa _{82.39} Fo _{16.58} Tf _{0.70} Kr _{0.32}	
55.	21		Без зональности	30.83	63.69	4.65	0.38	0.52	–	(Fe _{1.74} Mg _{0.23} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.99} Si _{1.01} O ₄	Fa _{87.26} Fo _{11.35} Tf _{0.72} Kr _{0.67}	
56.	22		Без зональности	31.72	61.60	5.61	0.30	0.45	–	(Fe _{1.66} Mg _{0.27} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.95} Si _{1.02} O ₄	Fa _{85.04} Fo _{13.80} Tf _{0.63} Kr _{0.53}	
57.	w641-10-23, Сарым-Саклы	23	Центр	35.25	37.29	26.63	0.17	–	0.26	(Mg _{1.12} Fe _{0.88} Ca _{0.01}) ₂ Si _{0.99} O ₄	Fo _{55.77} Fa _{43.83} Kr _{0.26}	
58.			Кайма	31.98	54.94	11.49	0.34	0.32	–	(Fe _{1.44} Mg _{0.54} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ SiO ₄	Fa _{72.12} Fo _{26.88} Kr _{0.57} Tf _{0.43}	
59.		24	Центр	35.62	34.47	29.05	0.19	–	0.19	(Mg _{1.2} Fe _{0.8} Ca _{0.01}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fo _{59.86} Fa _{39.86} Kr _{0.28}	
60.			Кайма	31.68	56.58	10.28	0.47	–	0.23	(Fe _{1.49} Mg _{0.48} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{74.94} Fo _{24.26} Kr _{0.8}	
61.		25	Центр	33.98	44.62	20.99	0.22	–	0.22	(Fe _{1.09} Mg _{0.91} Ca _{0.01}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{54.21} Fo _{45.45} Kr _{0.34}	
62.			Кайма	31.18	60.29	7.10	0.81	0.19	–	(Fe _{1.62} Mg _{0.34} Ca _{0.03}) ₂ SiO ₄	Fa _{81.1} Fo _{17.02} Kr _{1.4} Tf _{0.49}	
63.		w641-30-55, Сарым-Саклы	26	Центр	30.95	62.48	6.01	0.41	–	–	(Fe _{1.69} Mg _{0.29} Ca _{0.01}) ₂ SiO ₄	Fa _{84.5} Fo _{14.5} Kr _{0.5}
64.				Кайма	30.38	68.42	0.38	0.96	–	–	(Fe _{1.91} Mg _{0.02} Ca _{0.03}) _{1.97} Si _{1.02} O ₄	Fa _{96.95} Fo _{1.01} Kr _{1.52}
65.	27		Центр	32.89	52.66	14.13	0.19	–	0.12	(Fe _{1.34} Mg _{0.64} Ca _{0.01}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{67.34} Fo _{32.16} Kr _{0.5}	
66.			Кайма	30.84	63.73	4.07	0.47	–	–	(Fe _{1.75} Mg _{0.2} Ca _{0.02}) _{1.97} Si _{1.01} O ₄	Fa _{88.83} Fo _{10.15} Kr _{1.02}	
67.	28		Центр	31.91	56.24	11.22	0.23	–	–	(Fe _{1.47} Mg _{0.52} Ca _{0.01}) ₂ SiO ₄	Fa _{73.5} Fo ₂₆ Kr _{0.5}	
68.			Кайма	30.03	67.23	1.33	0.67	–	–	(Fe _{1.89} Mg _{0.07} Ca _{0.02}) _{1.98} Si _{1.01} O ₄	Fa _{95.45} Fo _{3.54} Kr _{1.01}	
69.	w641-30-85, Сарым-Саклы	29	Центр	34.39	44.05	20.33	0.68	0.32	0.24	(Fe _{1.07} Mg _{0.88} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{54.04} Fo _{44.22} Kr _{1.01} Tf _{0.5}	
70.		30	Центр	34.28	44.35	20.81	0.23	–	0.33	(Fe _{1.08} Mg _{0.9} Ca _{0.01}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{54.27} Fo _{45.23} Kr _{0.5}	
71.			Кайма	32.92	52.38	14.05	0.36	–	0.29	(Fe _{1.33} Mg _{0.64} Ca _{0.01}) _{1.98} SiO ₄	Fa _{67.18} Fo _{32.32} Kr _{0.5}	
72.		31	Центр	36.81	33.76	28.75	0.24	–	0.44	(Mg _{1.18} Fe _{0.78} Ca _{0.01}) _{1.96} Si _{1.01} O ₄	Fo _{60.2} Fa _{39.8} Kr _{0.51}	
73.			Центр	35.78	36.88	27.05	0.29	–	–	(Mg _{1.13} Fe _{0.86} Ca _{0.01}) ₂ SiO ₄	Fo _{56.5} Fa ₄₃ Kr _{0.5}	
74.			Промежут. зона	34.71	45.29	19.6	0.39	–	–	(Fe _{1.11} Mg _{0.85} Ca _{0.01}) _{1.97} Si _{1.01} O ₄	Fa _{56.35} Fo _{43.15} Kr _{0.51}	

75.			Промежут. зона	34,64	43,87	20,84	0,47	0,19	–	$(\text{Fe}_{1,07}\text{Mg}_{0,9}\text{Ca}_{0,01})_{1,99}\text{Si}_{1,01}\text{O}_4$	$\text{Fa}_{53,77}\text{Fo}_{45,23}\text{Kr}_{0,5}$
76.	Sin II 264, Левобережное	32	Промежут. зона	31.54	57.64	9.56	0.36	0.23	0.17	$(\text{Fe}_{1,53}\text{Mg}_{0,45}\text{Ca}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_2\text{SiO}_4$	$\text{Fa}_{76,48}\text{Fo}_{22,60}\text{Kr}_{0,61}\text{Tf}_{0,31}$
77.	Sin II 529, Левобережное	33	Промежут. зона	32.84	53.83	12.61	0.28	–	0.14	$(\text{Fe}_{1,39}\text{Mg}_{0,58}\text{Ca}_{0,01})_{1,97}\text{Si}_{1,01}\text{O}_4$	$\text{Fa}_{70,22}\text{Fo}_{29,31}\text{Kr}_{0,47}$
78.	Sin II 709, Левобережное	34	Центр	33.90	47.39	19.08	0.21	–	–	$(\text{Fe}_{1,16}\text{Mg}_{0,84}\text{Ca}_{0,01})_{2,01}\text{SiO}_4$	$\text{Fa}_{58,03}\text{Fo}_{41,64}\text{Kr}_{0,33}$
79.			Кайма	30.24	64.26	4.30	0.57	–	–	$(\text{Fe}_{1,77}\text{Mg}_{0,21}\text{Ca}_{0,02}\text{Cu}_{0,01})_2\text{Si}_{0,99}\text{O}_4$	$\text{Fa}_{88,45}\text{Fo}_{10,55}\text{Kr}_{1,01}$
80.		35	Промежут. зона	33.40	50.61	16.32	0.35	–	–	$(\text{Fe}_{1,27}\text{Mg}_{0,73}\text{Ca}_{0,01})_2\text{SiO}_4$	$\text{Fa}_{63,15}\text{Fo}_{36,29}\text{Kr}_{0,56}$
81.			Промежут. зона	32.92	51.30	15.25	0.33	0.20	–	$(\text{Fe}_{1,30}\text{Mg}_{0,69}\text{Ca}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_2\text{SiO}_4$	$\text{Fa}_{64,85}\text{Fo}_{34,36}\text{Kr}_{0,53}\text{Tf}_{0,26}$
82.			Центр	33.85	46.67	19.08	0.22	0.18	–	$(\text{Fe}_{1,15}\text{Mg}_{0,84}\text{Ca}_{0,01})_2\text{SiO}_4$	$\text{Fa}_{57,52}\text{Fo}_{41,91}\text{Kr}_{0,35}\text{Tf}_{0,22}$
83.			Промежут. зона	32.42	53.52	13.63	0.32	0.12	–	$(\text{Fe}_{1,37}\text{Mg}_{0,62}\text{Ca}_{0,01})_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_4$	$\text{Fa}_{68,32}\text{Fo}_{31,00}\text{Kr}_{0,52}\text{Tf}_{0,16}$
84.			Кайма	30.51	65.09	3.57	0.61	0.22	–	$(\text{Fe}_{1,79}\text{Mg}_{0,17}\text{Ca}_{0,02}\text{Mn}_{0,01})_{1,99}\text{SiO}_4$	$\text{Fa}_{89,83}\text{Fo}_{8,78}\text{Kr}_{1,08}\text{Tf}_{0,31}$
85.			36	Центр	34.49	44.92	20.50	0.24	–	–	$(\text{Fe}_{1,09}\text{Mg}_{0,89}\text{Ca}_{0,01})_{1,99}\text{SiO}_4$
86.		Кайма		30.84	63.91	3.59	0.64	0.16	–	$(\text{Fe}_{1,76}\text{Mg}_{0,18}\text{Ca}_{0,02})_{1,97}\text{Si}_{1,02}\text{O}_4$	$\text{Fa}_{89,65}\text{Fo}_{8,97}\text{Kr}_{1,15}\text{Tf}_{0,23}$

Примечание: анализы №№ 1-20, 42-86 выполнены в Институте минералогии ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено. В составе также присутствует: * – 0.46 мас. % NiO, ** – 0.24 мас. % Al₂O₃, *** – 0.41 мас. % Al₂O₃; №№ 20-41 на электронно-зондовом микроанализаторе Самеса SX 100 в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик Михеева А.В., полные анализы приведены в табл.3.2 в главе 3.

Зональность хорошо фиксируется почти во всех крупных кристаллах, чаще это светлая железистая кайма вокруг более магнезиального ядра, однако иногда встречается ступенчатая (см. рис. 2.4) и ритмичная зональность. Несмотря на схожесть зональных кристаллов по внешнему виду в проходящем, отраженном свете и BSE, интенсивность изменений химического состава от центра к периферии может отличаться. Это наблюдается в образцах как из различных, так и из одного поселения. В некоторых кристаллах оливина поселения Каменный Амбар разница в содержании MgO (и, соответственно FeO) в зонах составляет всего 4-7 мас. %, при этом в других образцах она может составлять 11 мас. %. На поселении Левобережное разница в содержании достигает 16 мас. %, на поселении Сарым-Саклы 22 мас. %. В тот же время, на поселении Устье крупные оливины часто однородны.

Разница химического состава зон оливинов напрямую зависит от магнезиальности/железистости исходного расплава, а мощность, контрастность и ритмичность зон – от температурного режима металлургического процесса. В целом состав зональных оливинов довольно схож, содержания кирштейнитового и тефроитового миналов крайне малы (рис. 2.5). Наиболее магнезиальные разновидности наблюдаются в ядрах кристаллов оливина на поселении Сарым-Саклы, Левобережное и, частично Каменный Амбар. Ядра кристаллов поселения Устье являются наиболее железистыми, также в них фиксируются повышенные содержания Ca и Mn, поэтому они попадают в поля состава фаялитовых кайм оливинов других поселений. Подобные отличия свидетельствуют об ином составе протолита и технологии металлургического процесса. Подробно геохимия оливина и особенности его кристаллизации будут подробнее рассмотрены в главе 3.

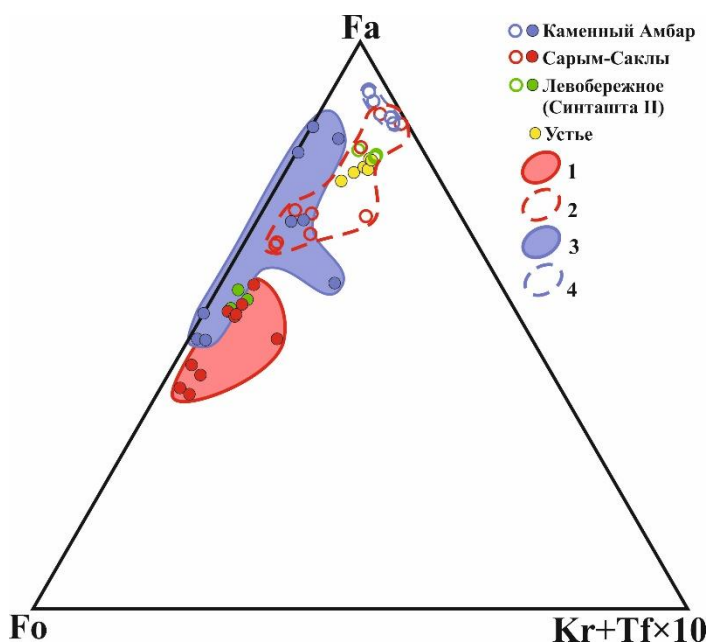


Рис. 2.5. Тройная диаграмма состава оливина хромитсодержащих металлургических шлаков (форстерит-фаялит-(кирштейнит+тефроит)×10). Пустыми кружками показан состав каймы, закрашенными – ядер кристаллов. 1 – поле состава ядер кристаллов оливина поселения Сарым-Саклы, 2 – поле состава каймы кристаллов оливина поселения Сарым-Саклы, 3 – поле состава ядер кристаллов оливина поселения Каменный Амбар, 4 – поле состава каймы кристаллов оливина поселения Каменный Амбар.

Стекло раскристаллизовано в разной степени и включает большое количество мелких цепочечных и перистых кристаллов оливина и магнетита. При картировании участка аншлифа шлака хорошо видны зоны аморфного стекла, новообразованных кристаллитов оливина и реликтов хромшпинелидов (рис. 2.6). Стекло содержит больше Si, Ca, меньше Fe, чем оливин, а также концентрирует в себе Al, Na, K.

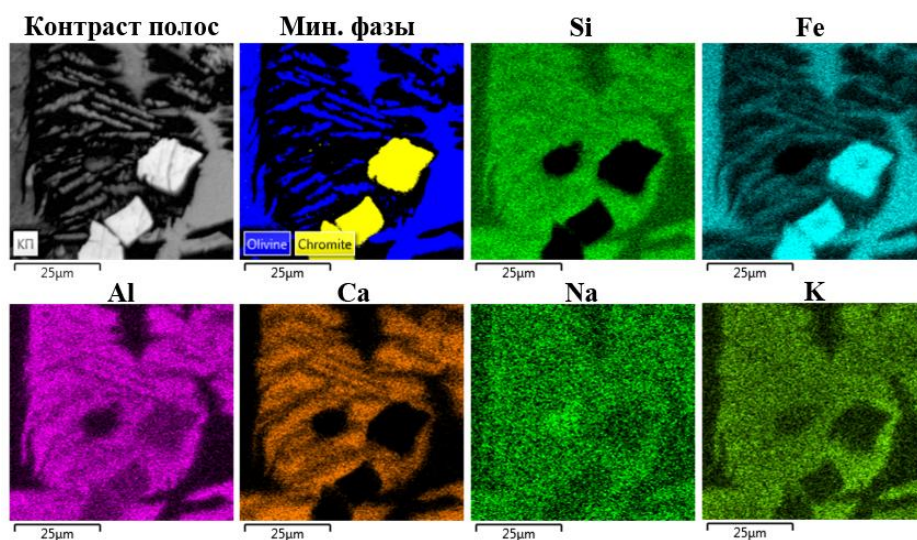


Рис. 2.6. Продукты кристаллизации расплава в хромитсодержащем шлаке поселения Каменный Амбар по данным СЭМ и EBSD.

Состав стекла может колебаться на разных поселениях и в разных образцах, в частности, по содержаниям Si, Al, Fe, Ca. В хромитсодержащих шлаках поселения Каменный Амбар стекло основное, нормального петрохимического ряда (мас.%): SiO₂ 44-52, FeO 26-36, Al₂O₃ 7-11, CaO 4-14, Na₂O 0.4-0.8, K₂O 1-2, TiO₂ 0.4-1.2, P₂O₅ 0.6-0.7, CuO 0-0.4, и в разных образцах может значительно отличаться друг от друга. Стекла шлаков поселения Сарым-Саклы имеет схожий состав (мас. %): SiO₂ 44-54, FeO 19-29, Al₂O₃ 7-15, CaO 9-15, MgO 0-2, Na₂O 0.3-1.6, K₂O 0.8-2.2, TiO₂ 0.1-0.3, P₂O₅ 0-0.8, Cu₂O 0-0.5, SO₃ 0-0.9. Образцы поселения Левобережное отличаются от предыдущих, здесь присутствуют ультраосновные стекла (мас. %): SiO₂ 40-49, FeO 20-32, Al₂O₃ 12-18, CaO 5-12, MgO 0-0.6, Na₂O 0.3-0.6, K₂O 1.3-3.3, TiO₂ 0.5-0.8, P₂O₅ 0.4-1.1, CuO 0-1.1, SO₃ 0-0.6, BaO 0-0.3. Стекло шлаков поселения Устье в целом схоже по составу с другими (мас. %): SiO₂ 43-52, FeO 19-26, Al₂O₃ 5-19, CaO 6-16, MgO 0-5, Na₂O 0-1.3, K₂O 1.9-5.2, TiO₂ 0.2-0.8, P₂O₅ 0.4-2.3, MnO 0-0.7, CuO 0.7-2.3, SO₃ 0-0.2; однако в образце 161y-10472 стекло имеет средний состав и относится к субщелочному петрохимическому ряду (табл. 2.4). В целом, состав стекла хромитсодержащих образцов соответствует основным–ультраосновным, редко средним породам по диаграмме TAS, петрохимический ряд нормальный, редко умеренно щелочной (рис. 2.7).

Таблица 2.4

Состав стекла хромитсодержащих металлургических шлаков поселений бронзового века Южного Зауралья

№ п/п	Объект	№ обр.	Анализ	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CuO	Cu ₂ O	SO ₃	MnO	BaO	Сумма	
1.	Каменный Амбар, синташтинский горизонт	3110/718	19237a	44.43	26.36	11.15	14.24	–	0.84	2.11	0.13	0.64	–	–	–	–	–	99.89	
2.			19237b	43.9	27.88	10.96	14.09	–	0.78	1.94	0.25	0.62	–	–	–	–	–	100.42	
3.			19237c	45.77	27.63	10.22	13.72	–	0.73	1.90	–	0.60	–	–	–	–	–	100.57	
4.			Среднее	44.70	27.29	10.78	14.02	–	0.78	1.98	0.13	0.62	–	–	–	–	–	100.29	
5.		3260д/718	19238a	50.32	35.69	6.86	5.44	–	0.45	1.08	–	0.63	0.36	–	–	–	–	100.84	
6.			19238b	51.71	32.85	6.99	4.35	–	0.52	1.20	0.32	0.69	0.43	–	–	–	–	99.07	
7.			19238c	50.42	33.52	7.46	5.95	–	0.43	1.02	0.23	0.62	0.27	–	–	–	–	99.93	
8.			Среднее	50.82	34.02	7.10	5.25	–	0.47	1.10	0.18	0.65	0.35	–	–	–	–	99.95	
9.	Устье	161у-1677	15225f	47.84	24.71	15.42	5.81	0.83	0.25	1.83	0.82	1.85	–	–	–	–	–	99.36	
10.			15225l	51.93	19.05	16.30	5.75	0.64	0.74	3.41	0.74	0.42	0.55	–	0.20	–	–	99.73	
11.			15225t	51.32	22.41	12.85	9.49	1.00	0.54	2.03	0.65	0.67	–	–	–	–	–	100.96	
12.			Среднее	50.36	22.06	14.86	7.02	0.82	0.51	2.42	0.74	0.98	0.18	–	0.07	–	–	100.02	
13.		161у-9187	16106e*	50.84	21.02	14.03	5.62	0.82	0.34	4.84	0.25	1.23	–	–	–	–	–	99.86	
14.		161у-10472	15224g	58.98	10.15	20.17	1.16	0.83	0.25	8.17	0.53	–	–	–	–	–	–	100.24	
15.			15224i	56.94	14.68	17.09	1.28	1.08	0.39	7.69	1.08	–	–	–	–	0.21	–	100.23	
16.			Среднее	55.59	15.28	17.10	2.69	0.91	0.33	6.90	0.62	0.41	–	–	–	0.07	–	100.11	
17.		161у-10656	16107f	49.31	18.74	16.12	7.14	0.23	0.41	5.15	0.26	1.81	0.42	–	–	–	–	99.80	
18.			16107i	43.26	21.45	18.83	10.46	–	–	2.74	0.71	2.32	–	–	–	0.18	–	100.00	
19.			16107o	51.75	26.23	5.42	7.41	5.38	–	1.91	0.15	1.21	–	–	–	0.74	–	100.20	
20.			Среднее	48.11	22.14	13.46	8.34	1.87	0.14	3.27	0.37	1.78	0.14	–	–	0.31	–	100.00	
21.		161у-10864	16105g	42.84	23.99	11.72	15.55	–	1.01	2.56	0.24	1.74	–	–	–	0.27	–	99.92	
22.			16105u	42.78	25.46	8.59	14.58	0.58	1.26	4.33	0.17	1.45	0.57	–	–	0.46	–	100.23	
23.			Среднее	42.81	24.73	10.16	15.07	0.29	1.14	3.45	0.21	1.60	0.29	–	–	0.37	–	100.08	
24.		Сарым-Саклы	w641-10-23	16125d	51.16	18.94	14.55	9.75	0.42	0.89	1.65	0.59	0.47	–	0.43	–	–	–	98.86
25.				16125j	50.54	19.90	13.59	10.45	0.42	0.88	1.30	0.65	0.33	–	0.34	–	–	–	98.40
26.				16125n	48.27	20.38	12.23	12.36	0.36	0.56	0.76	0.65	–	–	0.53	–	–	–	96.10
27.				Среднее	49.99	19.74	13.46	10.85	0.40	0.78	1.24	0.63	0.27	–	0.43	–	–	–	97.79
28.			w641-30-55	16127g	45.92	20.51	14.14	13.22	–	1.56	2.24	0.69	0.59	–	–	0.90	–	–	99.76
29.				16127l	44.19	23.12	13.89	12.47	–	1.33	2.16	0.96	0.79	–	–	0.59	–	–	99.50
30.				16127q	43.78	22.19	13.79	14.02	–	1.09	1.87	1.16	0.67	–	–	0.74	–	–	99.31
31.			Среднее	44.63	21.94	13.94	13.24	–	1.33	2.09	0.94	0.68	–	–	0.74	–	–	99.52	
32.	w641-30-85		16129e**	50.84	23.36	7.16	13.42	1.97	0.37	0.98	0.46	0.54	–	–	0.56	–	–	100.00	
33.			16129k***	49.56	28.59	7.86	9.02	1.31	0.60	1.48	0.38	0.50	–	–	0.44	–	–	100.00	
34.			16129o	53.59	22.3	7.73	11.70	1.79	0.34	1.18	0.4	0.36	–	–	0.61	–	–	100.00	

35.			16129t	51.01	24.73	8.71	10.84	1.05	0.75	1.43	0.49	0.40	–	–	0.60	–	–	100.00	
36.			Среднее	51.25	24.75	7.87	11.25	1.53	0.52	1.27	0.43	0.45	–	–	0.55	–	–	100.00	
37.	Левобережное (Синташта II)	Sin II 264	17179f****	40.85	31.84	12.40	10.44	–	0.47	2.03	0.67	0.86	0.15	–	–	–	–	100.00	
38.			17179g	41.59	30.11	13.39	10.79	–	0.28	2.09	0.83	0.94	–	–	–	–	–	–	100.00
39.			17179j	41.53	29.06	13.35	11.00	–	0.38	2.16	0.75	0.87	–	–	–	–	–	–	99.11
40.			17179m	40.05	26.45	16.29	11.51	–	0.59	2.50	0.79	1.11	0.27	–	0.29	–	–	–	99.84
41.			Среднее	41.01	29.37	13.86	10.94	–	0.43	2.20	0.76	0.95	0.11	–	0.07	–	–	–	99.74
42.			Sin II 529	17178d	49.46	19.54	18.49	5.20	0.61	0.37	3.59	0.48	0.44	0.49	–	0.37	–	–	–
43.		17178j		47.76	21.80	17.90	6.45	0.51	0.48	3.00	0.6	0.58	–	–	0.44	–	–	–	99.53
44.		17178p		48.2	22.09	16.49	6.93	0.50	0.50	3.17	0.53	0.57	–	–	0.55	–	–	–	99.53
45.		Среднее		48.47	21.14	17.63	6.19	0.54	0.45	3.25	0.54	0.53	0.16	–	0.45	–	–	–	99.37
46.		Sin II 709	17177c	43.39	26.56	13.64	11.91	0.19	0.35	1.81	0.83	0.91	1.13	–	0.22	–	–	–	100.95
47.			17177n	42.60	24.37	14.79	12.09	–	0.52	2.30	0.72	1.14	–	–	0.34	–	0.31	–	99.17
48.			17177t	43.30	23.46	15.23	12.31	–	0.44	2.37	0.79	0.93	–	–	0.41	–	–	–	99.24
49.			Среднее	43.10	24.80	14.55	12.10	0.06	0.44	2.16	0.78	0.99	0.38	–	0.32	–	0.10	–	99.79

Примечание: анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено. В составе также присутствует: *– 0,87 мас. % Cr₂O₃, ** – 0,34 мас. % Cr₂O₃, *** – 0,27 мас. % Cr₂O₃, ****– 0,27 мас. % As₂O₃.

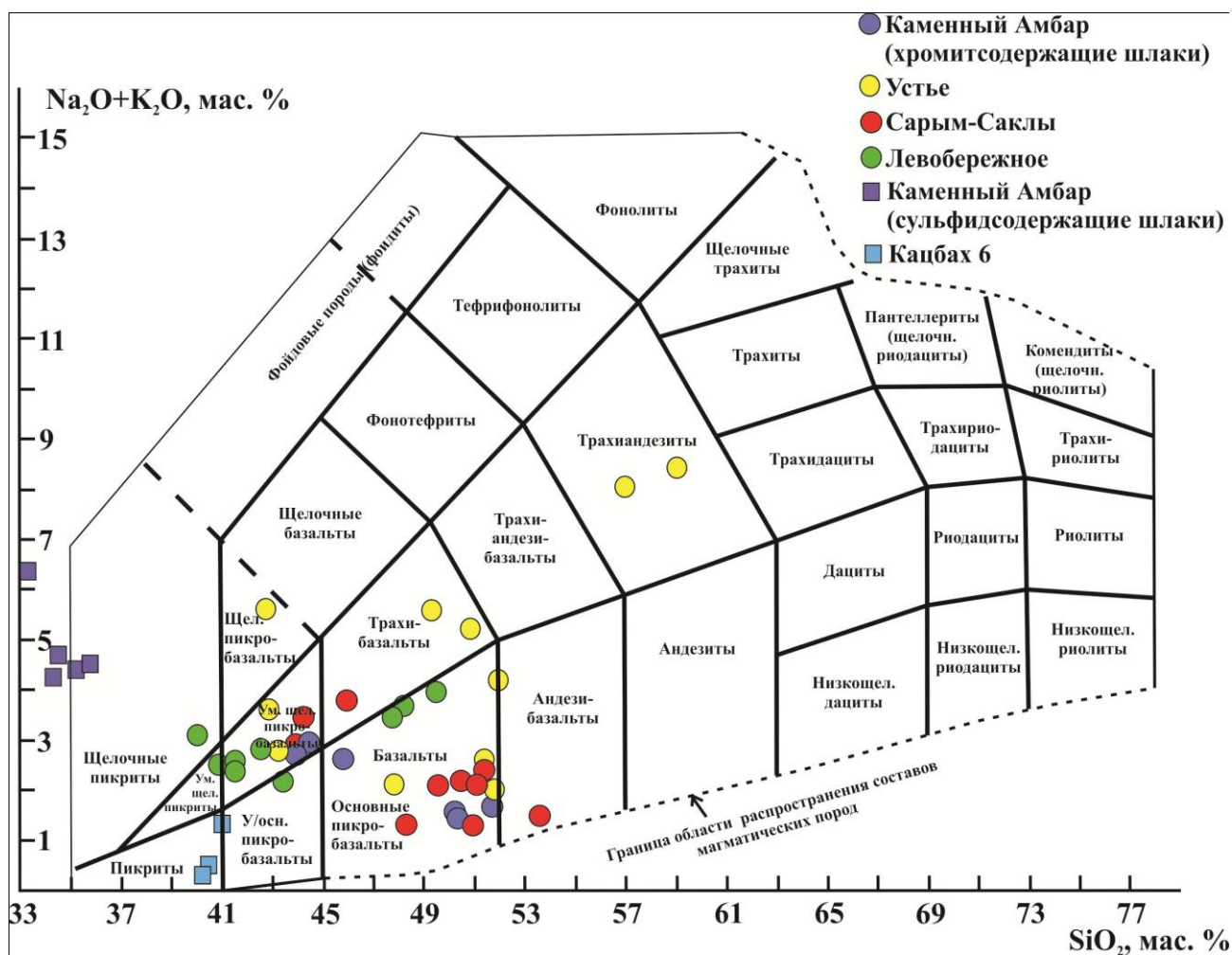


Рис. 2.7. Точки состава стекла металлургических шлаков Южного Зауралья на TAS-диаграмме.

Отсутствие, либо малое содержание магния в стекле, свидетельствует о почти полной концентрации этого элемента в ядерной части кристаллов оливина при кристаллизации расплава. На фазовой диаграмме $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ стекла шлаков хромитсодержащего типа образуют компактное поле (рис 2.8). Содержание SiO_2 в них значительно ниже, чем в Приуральских аналогах, рудным протолитом для которых являлись медистые песчаники, состоящие в основном из кварца и полевых шпатов [Кузьминых, 2004; Hauptmann, 2007; Анкушев и др., 2019]. Еще одним примером высококремнистых стекол являются образцы неметаллургических погребальных (могильных) шлаков. Эта разновидность часто является результатом высокотемпературного переплавления силикатических пород – песка, состоящего в основном из кварца, полевого шпата и др [Artemyev et al., 2018]. Точки состава стекол неметаллургических шлаков курганного комплекса Таксай 1, расположенного в Западном Казахстане, занимают область с максимальными значениями SiO_2 на фазовой диаграмме (см. рис. 2.8).

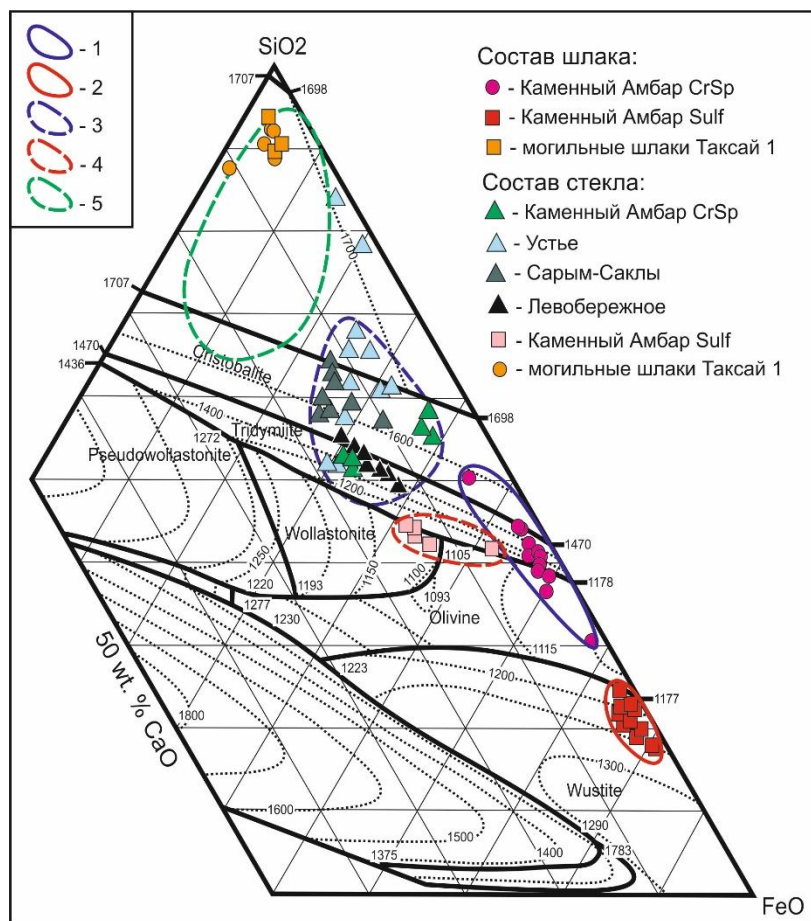


Рис. 2.8. Фазовая диаграмма CaO-SiO₂-FeO (Artioli et al., 1995). Состав стекла нанесен по данным СЭМ, валовый состав шлаков по данным силикатного анализа. 1 – валовый состав хромитсодержащих шлаков, 2 – валовый состав сульфидсодержащих шлаков, 3 – состав стекла хромитсодержащих шлаков, 4 – состав стекла сульфидсодержащих шлаков, 5 – состав стекла стекловатых шлаков Приуралья.

Реликтовые минеральные включения представлены *хромшпинелидами* размером 0.1–0.5 мм, которые встречаются как в виде идиоморфных, так и гипидиоморфных кристаллов с изъеденными границами (см. рис. 2.2). Зачастую наблюдаются пористые или частично разрушенные зерна. По периферии обычно развивается тонкая (3–5 мкм) сплошная или прерывистая хроммагнетитовая кайма. Состав хромшпинелидов варьирует по содержанию основных компонентов (табл. 2.5), но в целом на классификационных диаграммах они образуют довольно компактное поле (рис. 2.9). Состав хромшпинелидов шлаков, за редким исключением, укладывается в поля хромита (наиболее высокохромистые зерна), алюмохромита (большинство зерен) и ферриалюмохромита.

Подобным составом характеризуются рудные и акцессорные хромшпинелиды ультрабазитовых массивов Главного Уральского разлома (Кемпирсайский, Ишкининский, Байгускарровский), серии Восточно-Уральских разломов (Куликовский, Варшавский, Верблюжегорский) и массива Крака (рис. 2.10). К некоторым из этих массивов приурочены колчеданные и метасоматические (скарновые) месторождения меди, на которых зафиксированы рудники бронзового века [Зайков и др., 2009; Зайков и др., 2012; Анкушев и др, 2018; Блинов и др., 2018]. В работах, посвященных ультрабазитовым массивам Южного Урала и составу хромшпинелидов, подчеркивается, что как акцессорные, так и

рудобразующие хромшпинелиды группируются вблизи стороны Al – Cr диаграммы [Савельев, 2012]. Магнезиальность хромшпинелидов соответствует природным аналогам ультрабазитов Южного Урала, что говорит о незначительном или нулевом преобразовании хромшпинелидов в расплаве. В целом соотношение хромистости/магнезиальности попадает в поле состава хромшпинелидов из перидотитов глубоководных желобов на диаграмме Ирвайна, в которое попадает также большинство хромшпинелидов ультрабазитов Южного Урала, за исключением массивов Крака, Кемпирсай и Нурали [Савельев, 2012].

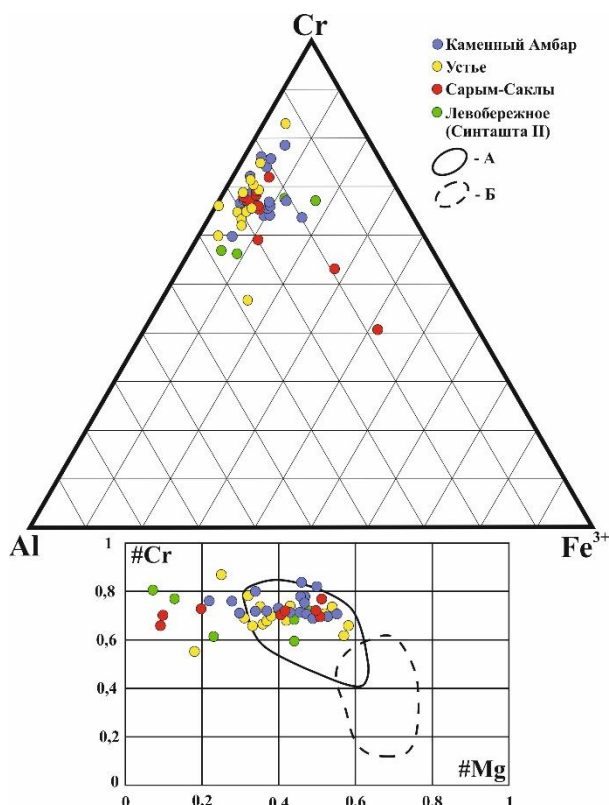


Рис. 2.9. Состав реликтов хромшпинелидов в хромитсодержащих шлаках (ат. %). А – поле составов хромшпинелидов из перидотитов глубоководных желобов, Б – поле составов хромшпинелидов из срединно-океанических хребтов.

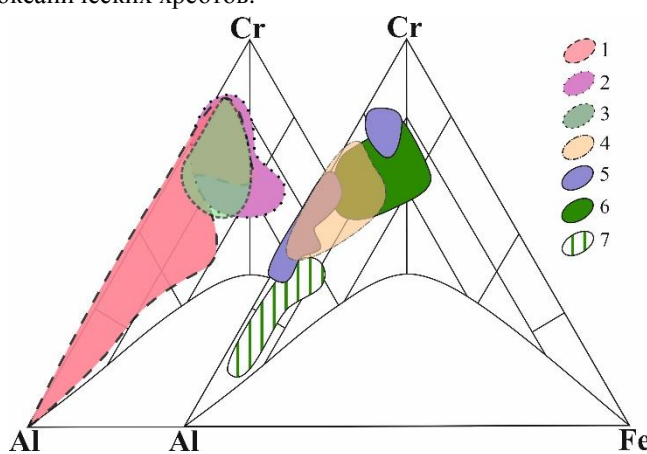


Рис. 2.10. Состав хромшпинелидов ультрабазитовых массивов Южного Урала [Савельев, 2012]. 1 – Кемпирсайский, 2 – Ишкининский, 3 – Байгускарровский, 4 – Варшавский и Верблюжегорский, 5 – Куликовский, 6 – хромититы массива Крака, 7 – акцессорные хромшпинелиды в апогарцбургитовых серпентинитах и лерцолитах массива Крака.

Среди реликтов вмещающих пород в хромитсодержащих шлаках встречаются обломки *серпентинизированных ультрабазитов* (рис. 2.11) и немногочисленные обломки кварца размером от 0.1 мм до 2 мм. Класты серпентинитов имеют оплавленные границы, по их периферии развиты мелкие кристаллы оливина. Серпентинит часто ожелезнен, иногда в обломках фиксируются зерна хромшпинелидов [Чухарева, 2009]. Состав реликтов, в целом, соответствует серпентиниту (табл. 2.6). Повышенные содержания SiO₂ могут объясняться срастанием различных триоктаэдрических слоистых силикатов магния, включая минералы группы серпентина, хлорита, магнезиального смектита.

Таблица 2.5

Состав хромшпинелидов в хромитсодержащих металлургических шлаках Южного Урала

№ п/п	Поселение	№ обр.	№ анализа	Cr ₂ O ₃	∑FeO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₃	MnO	NiO	ZnO	CoO	CaO	Сумма	Кристаллохим. формула	#Cr	#Mg				
1.	Каменный Амбар	717-469	1	51.60	21.66	14.44	11.38	0.30	–	0.28	0.06	–	0.17	–	100.09	(Fe ²⁺ _{0.45} Mg _{0.44} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.32} Al _{0.55} Fe ³⁺ _{0.12} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,71	0,55				
2.			47.99	32.14	13.26	5.88	0.37	0.03	0.36	0.02	0.10	0.06	–	100.22	(Fe ²⁺ _{0.7} Mg _{0.30} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.28} Al _{0.53} Fe ³⁺ _{0.18} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,71	0,30					
3.		717-521	1a	59.92	20.07	8.65	9.93	0.10	0.04	0.19	0.04	–	0.14	–	99.07	(Fe ²⁺ _{0.50} Mg _{0.50} Mn _{0.01}) (Cr _{1.59} Al _{0.34} Fe ³⁺ _{0.06}) ₂ O ₄	0,82	0,50				
4.			2a	51.60	20.70	14.57	10.65	0.24	0.08	0.23	–	0.04	0.12	–	98.24	(Fe ²⁺ _{0.48} Mg _{0.52} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.34} Al _{0.57} Fe ³⁺ _{0.08} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,70	0,53				
5.		717-875		1a	47.85	30.22	12.66	7.14	0.57	0.13	0.27	–	0.26	0.02	–	99.10	(Fe ²⁺ _{0.63} Mg _{0.36} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.28} Al _{0.51} Fe ³⁺ _{0.2} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,72	0,37			
6.				2	50.35	24.96	13.31	8.33	0.29	0.11	0.23	–	0.24	0.04	–	97.85	(Fe ²⁺ _{0.58} Mg _{0.42} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.35} Al _{0.53} Fe ³⁺ _{0.11} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,72	0,43			
7.				3a	49.66	27.54	12.35	8.56	0.32	0.09	0.34	–	0.2	0.04	–	99.06	(Fe ²⁺ _{0.57} Mg _{0.43} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.32} Al _{0.49} Fe ³⁺ _{0.18} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,73	0,43			
8.				4a	55.01	22.88	10.37	8.93	0.23	–	0.24	0.06	0.23	0.07	–	98.03	(Fe ²⁺ _{0.54} Mg _{0.45} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.48} Al _{0.42} Fe ³⁺ _{0.09} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,78	0,46			
9.		717-876		5a	54.30	20.88	12.46	9.17	0.27	0.02	0.22	–	0.18	–	–	98.19	(Fe ²⁺ _{0.54} Mg _{0.46} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.45} Al _{0.5} Fe ³⁺ _{0.05} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,75	0,47			
10.				6a	54.32	25.17	13.79	8.98	0.25	–	0.24	–	0.17	–	–	99.80	(Fe ²⁺ _{0.55} Mg _{0.43} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.38} Al _{0.52} Fe ³⁺ _{0.09} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,73	0,43			
11.				7	51.44	23.47	13.89	9.50	0.23	0.05	0.28	–	0.19	–	–	99.05	(Fe ²⁺ _{0.53} Mg _{0.47} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.34} Al _{0.54} Fe ³⁺ _{0.11} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,71	0,47			
12.				8a	51.19	21.83	15.30	9.95	0.41	0.05	0.18	–	0.15	–	–	98.01	(Fe ²⁺ _{0.52} Mg _{0.49} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.33} Al _{0.59} Fe ³⁺ _{0.07} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,69	0,49			
13.		717-678	4a	44.87	36.83	9.48	3.86	0.35	0.03	1.44	0.10	0.43	0.06	–	97.54	(Fe ²⁺ _{0.75} Mg _{0.21} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.27} Al _{0.5} Fe ³⁺ _{0.32} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,76	0,22				
14.		717-964		1a	49.01	30.42	12.64	6.63	0.27	0.09	0.34	–	0.21	–	–	99.60	(Fe ²⁺ _{0.66} Mg _{0.33} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.31} Al _{0.5} Fe ³⁺ _{0.18} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,72	0,34			
15.				2a	56.35	26.73	9.64	6.59	0.24	–	0.24	–	0.18	–	–	99.98	(Fe ²⁺ _{0.64} Mg _{0.33} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.52} Al _{0.39} Fe ³⁺ _{0.09} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,80	0,34			
16.		717-1007		2a	58.60	23.65	7.75	8.94	0.06	0.07	0.26	–	0.36	0.06	–	99.74	(Fe ²⁺ _{0.53} Mg _{0.45} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.57} Al _{0.31} Fe ³⁺ _{0.12}) ₂ O ₄	0,84	0,46			
17.				3a	48.94	33.60	10.22	5.41	0.26	0.02	0.25	–	0.08	0.03	–	98.81	(Fe ²⁺ _{0.72} Mg _{0.28} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.34} Al _{0.42} Fe ³⁺ _{0.23} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,76	0,28			
18.				4a	51.03	23.21	14.04	9.12	0.24	0.09	0.19	–	0.28	–	–	98.32	(Fe ²⁺ _{0.54} Mg _{0.45} Mn _{0.01} Zn _{0.01}) _{1.03} (Cr _{1.35} Al _{0.55} Fe ³⁺ _{0.09} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,71	0,46			
19.				7a	49.72	28.00	12.12	7.81	0.26	0.04	0.26	–	0.10	–	–	98.31	(Fe ²⁺ _{0.6} Mg _{0.4} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.33} Al _{0.48} Fe ³⁺ _{0.17} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,73	0,40			
20.				8	57.13	20.98	10.73	9.27	0.08	–	0.22	–	0.15	0.02	–	–	98.58	(Fe ²⁺ _{0.53} Mg _{0.46} Mn _{0.01}) _{1.01} (Cr _{1.52} Al _{0.42} Fe ³⁺ _{0.06}) ₂ O ₄	0,78	0,47		
21.	Устье	161y-1677	15225n	49.24	28.40	13.82	7.89	0.37	0.38	–	–	–	–	–	100.1	(Fe ²⁺ _{0.65} Mg _{0.39}) _{1.05} (Cr _{1.3} Al _{0.55} Fe ³⁺ _{0.13} Ti _{0.01} V _{0.01}) ₂ O ₄	0,70	0,38				
22.			15225o	45.89	29.97	15.59	6.88	0.34	0.52	–	–	–	–	–	–	99.19	(Fe ²⁺ _{0.7} Mg _{0.35}) _{1.05} (Cr _{1.23} Al _{0.62} Fe ³⁺ _{0.13} Ti _{0.01} V _{0.01}) ₂ O ₄	0,66	0,33			
23.			15225q	53.41	20.81	14.32	11.03	0.32	–	–	–	–	–	–	–	99.89	(Fe ²⁺ _{0.57} Mg _{0.53}) _{1.02} (Cr _{1.37} Al _{0.55} Fe ³⁺ _{0.07} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,71	0,52			
24.		161y-8216	16098h	52.70	16.68	17.81	12.39	–	0.42	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.42} Mg _{0.58}) _{1.01} (Cr _{1.31} Al _{0.66} Fe ³⁺ _{0.01} V _{0.01}) ₂ O ₄	0,66	0,58			
25.		161y-9187		16106a	48.23	19.56	19.56	12.34	0.32	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.44} Mg _{0.58}) _{1.02} (Cr _{1.2} Al _{0.73} Fe ³⁺ _{0.07} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,62	0,57			
26.				16106c	49.09	27.37	15.47	7.72	0.36	–	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.63} Mg _{0.38}) _{1.03} (Cr _{1.29} Al _{0.61} Fe ³⁺ _{0.1} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,68	0,37		
27.		161y-10472		16106j*	33.45	42.66	18.36	3.92	0.93	0.99	–	–	–	–	–	100.71	(Fe ²⁺ _{0.89} Mg _{0.2}) _{1.1} (Cr _{0.91} Al _{0.74} Fe ³⁺ _{0.3} V _{0.03} Ti _{0.02}) ₂ O ₄	0,55	0,18			
28.				15224l	53.55	24.48	12.68	8.96	0.45	–	–	–	–	–	–	–	100.12	(Fe ²⁺ _{0.58} Mg _{0.44}) _{1.03} (Cr _{1.41} Al _{0.5} Fe ³⁺ _{0.09} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,74	0,43		
29.				15224m	55.49	19.95	12.99	11.38	0.27	–	–	–	–	–	–	–	100.08	(Fe ²⁺ _{0.47} Mg _{0.55}) _{1.02} (Cr _{1.43} Al _{0.5} Fe ³⁺ _{0.07} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,74	0,54		
30.				161y-10656		16107j	47.79	28.82	15.57	7.55	0.27	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.67} Mg _{0.38}) _{1.04} (Cr _{1.26} Al _{0.61} Fe ³⁺ _{0.12} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,67	0,36	
31.						16107l	51.59	28.90	12.28	7.23	–	–	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.68} Mg _{0.37}) _{1.05} (Cr _{1.38} Al _{0.49} Fe ³⁺ _{0.12}) ₂ O ₄	0,74	0,35
32.						16105e	55.54	26.93	10.70	6.53	0.29	–	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.69} Mg _{0.33}) _{1.02} (Cr _{1.5} Al _{0.43} Fe ³⁺ _{0.07} Ti _{0.01}) ₂ O ₄	0,78	0,32
33.						16105f	59.43	29.43	6.16	4.81	0.17	–	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.78} Mg _{0.25}) _{1.03} (Cr _{1.66} Al _{0.26} Fe ³⁺ _{0.08}) ₂ O ₄	0,87	0,25
34.						16105k	48.44	29.99	14.52	6.50	0.18	–	–	–	–	–	–	–	99.62	(Fe ²⁺ _{0.72} Mg _{0.33}) _{1.04} (Cr _{1.3} Al _{0.58} Fe ³⁺ _{0.12}) ₂ O ₄	0,69	0,31
35.		16105q	49.54	25.36	15.76	8.91	–	0.32	–	–	–	–	–	–	100.0	(Fe ²⁺ _{0.6} Mg _{0.44}) _{1.04} (Cr _{1.29} Al _{0.61} Fe ³⁺ _{0.09}) ₂ O ₄	0,68	0,42				

36.	Левобережное	Sin II 264	17179d	43.77	25.93	19.38	9.55	0.48	0.26	–	–	–	–	–	99.37	$(\text{Fe}^{2+}_{0.59}\text{Mg}_{0.46})_{1.05}(\text{Cr}_{1.12}\text{Al}_{0.74}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.60	0.44	
37.			17179e	46.20	39.38	9.50	2.78	0.45	1.51	–	–	–	–	0.17	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.95}\text{Mg}_{0.15}\text{Ca}_{0.01})_{1.1}(\text{Cr}_{1.29}\text{Al}_{0.4}\text{Fe}^{3+}_{0.22}\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.08})_2\text{O}_4$	0.77	0.13	
38.		Sin II 529	17178c	40.70	35.18	17.13	5.00	0.87	0.56	–	–	–	–	–	99.45	$(\text{Fe}^{2+}_{0.82}\text{Mg}_{0.25})_{1.08}(\text{Cr}_{1.09}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Ti}_{0.02}\text{V}_{0.03})_2\text{O}_4$	0.61	0.23	
39.			17178n	51.49	23.44	13.35	10.04	0.29	0.25	0.35	–	–	–	–	99.22	$(\text{Fe}^{2+}_{0.54}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.01})_{1.05}(\text{Cr}_{1.35}\text{Al}_{0.52}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.72	0.48	
40.			17178o	53.45	42.46	2.04	0.67	0.98	0.39	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{1.08}\text{Mg}_{0.04})_{1.12}(\text{Cr}_{1.6}\text{Al}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{Ti}_{0.03}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_4$	0.95	0.03	
41.		Sin II 709	17177k	49.24	26.55	14.66	8.94	0.28	0.34	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.62}\text{Mg}_{0.44})_{1.06}(\text{Cr}_{1.29}\text{Al}_{0.57}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_4$	0.69	0.42	
42.			17177l	44.32	45.51	6.87	1.54	0.70	1.06	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{1.07}\text{Mg}_{0.08})_{1.16}(\text{Cr}_{1.29}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}^{3+}_{0.33}\text{Ti}_{0.02}\text{V}_{0.06})_2\text{O}_4$	0.81	0.07	
43.			17177m	50.13	25.01	14.88	9.40	0.21	0.36	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.59}\text{Mg}_{0.46})_{1.05}(\text{Cr}_{1.3}\text{Al}_{0.58}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_4$	0.69	0.44	
44.		Сарым-Саклы	w641-10-23	16125a	52.63	21.14	14.65	11.17	–	0.28	–	–	–	–	–	99.87	$(\text{Fe}^{2+}_{0.49}\text{Mg}_{0.54})_{1.03}(\text{Cr}_{1.35}\text{Al}_{0.56}\text{Fe}^{3+}_{0.08}\text{V}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.71	0.52
45.				16125f	31.25	56.28	9.05	1.98	0.89	0.35	–	–	–	–	0.21	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.01})_{0.99}(\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.35}\text{Fe}^{3+}_{0.81}\text{Ti}_{0.03}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_4$	0.70	0.10
46.	16125k			40.66	44.17	9.90	3.68	0.60	0.42	–	–	–	–	0.58	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.73}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.02})_{0.94}(\text{Cr}_{1.04}\text{Al}_{0.38}\text{Fe}^{3+}_{0.54}\text{Ti}_{0.02}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_4$	0.73	0.20	
47.	16125o			52.13	21.51	14.36	11.73	0.27	–	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.47}\text{Mg}_{0.57})_{1.03}(\text{Cr}_{1.34}\text{Al}_{0.55}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Ti}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.71	0.55	
48.	w641-30-55		16127d	55.90	21.95	11.17	10.32	0.19	0.18	–	–	–	–	–	99.71	$(\text{Fe}^{2+}_{0.47}\text{Mg}_{0.5})_{0.97}(\text{Cr}_{1.43}\text{Al}_{0.43}\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{V}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.77	0.51	
49.			16127i	50.74	27.74	13.90	7.38	0.24	–	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.6}\text{Mg}_{0.36})_{0.96}(\text{Cr}_{1.3}\text{Al}_{0.53}\text{Fe}^{3+}_{0.16}\text{Ti}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.71	0.37	
50.			16127n	52.19	25.04	14.41	8.20	0.16	–	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.58}\text{Mg}_{0.4})_{0.97}(\text{Cr}_{1.34}\text{Al}_{0.49}\text{Fe}^{3+}_{0.11})_2\text{O}_4$	0.71	0.41	
51.	w641-30-85		16129m	51.41	25.82	13.78	8.42	0.29	–	–	–	–	–	0.16	99.86	$(\text{Fe}^{2+}_{0.56}\text{Mg}_{0.41}\text{Ca}_{0.01})_{0.97}(\text{Cr}_{1.32}\text{Al}_{0.53}\text{Fe}^{3+}_{0.15}\text{Ti}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.71	0.42	
52.			16129p	45.85	36.42	15.62	1.75	0.35	–	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.81}\text{Mg}_{0.08})_{0.9}(\text{Cr}_{1.18}\text{Al}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.22}\text{Ti}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.66	0.09	
53.			16129w	52.08	22.61	14.64	10.67	–	–	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Mg}_{0.52})_{1.02}(\text{Cr}_{1.34}\text{Al}_{0.56}\text{Fe}^{3+}_{0.12})_2\text{O}_4$	0.70	0.51	
54.			16129x	52.78	23.09	13.46	10.35	0.32	–	–	–	–	–	–	100.00	$(\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Cr}_{1.35}\text{Al}_{0.51}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{Ti}_{0.01})_2\text{O}_4$	0.72	0.50	

Примечание: анализы № 1-20 выполнены в Институте минералогии УрО РАН на электронном микроскопе JEOL-733 (аналитик Е.И. Чурин); № 21-54 на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU (аналитик Блинов И.А.). Прочерк – не обнаружено. В составе также присутствует: * – 0.40 мас. % CuO.

Состав реликтов серпентинита в шлаках

№	Образец, поселение	Анализ	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	NiO	CaO	Сумма
1.	w641-30-85, Сарым-Саклы	16129l	48.25	44.91	4.48	–	–	–	–	–	97.64
2.	161y-10864, Устье	16105j	50.72	46.08	2.22	0.46	0.2	–	0.32	–	100.00*

Примечание: * - нормировано на 100%; анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено.

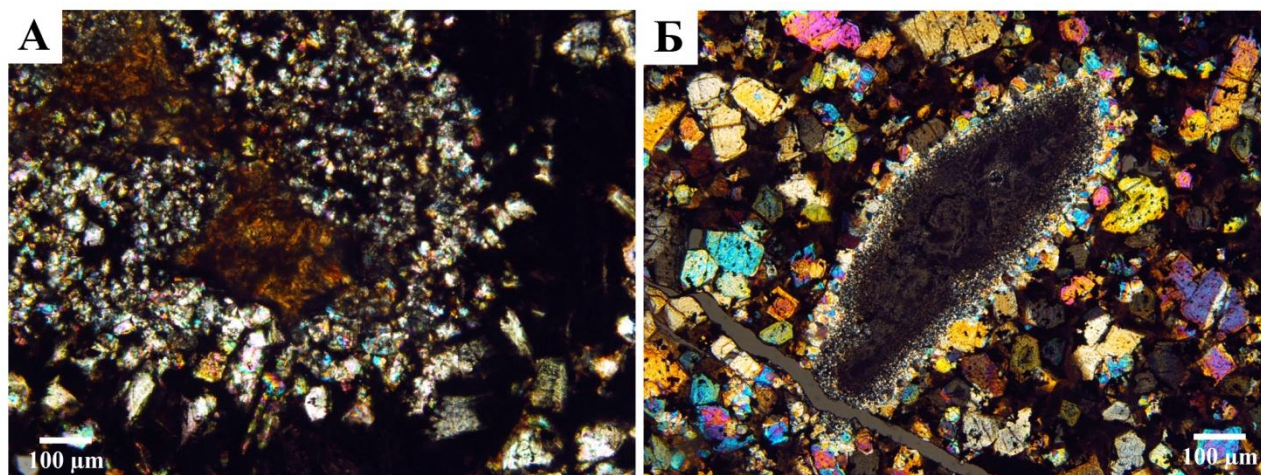


Рис. 2.11. Реликтовый обломок серпентинита с каймой новообразованного оливина в хромитсодержащем металлургическом шлаке. А – поселение Каменный Амбар, образец 718-3155, Б – поселение Устье, образец – 161y-10864. Проходящий свет, николи +.

Расплавные включения в шлаках этого типа представлены одно- и многофазными агрегатами меди, бронз, сульфидов и арсенидов. Включения обычно находятся в стекле, в редких случаях мелкие включения оказываются захваченными кристаллами новообразованного оливина. Форма их изменяется от изометричной, округлой и серповидной до вытянутой, размер – от 1–2 мкм до 3–5 мм (рис. 2.12). Хромитсодержащие шлаки поселения Устье характеризуются широким разнообразием расплавных включений, где присутствуют сростания 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 железа; сульфидные корольки с примесями As и Se. В редких значительно окисленных металлических корольках присутствуют микровключения самородного серебра. Химический состав расплавных включений из образцов поселения Сарым-Саклы не столь разнообразен. Включения здесь представлены, главным образом, разнообразными 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 сростания сульфидов и Cu-As-Ni фаз. Состав расплавных включений в образцах поселения Каменный Амбар

представлен металлической медью с примесями Fe до 1.5 %, и сотыми долями процента Sn, As, Ag, Zn, Ni и Co (табл. 2.7).

Как видно из таблицы 2.7, состав металлических, сульфидных и арсенидных расплавных включений в хромитсодержащих шлаках очень разнообразный. Их состав различается не только для разных поселений, но и в образцах из одного поселения и даже в одном образце. Ввиду этого, для выводов можно использовать наиболее общую геохимическую ассоциацию включений. Для хромитсодержащих шлаков поселения Каменный Амбар больше характерна металлическая медь с примесями, для поселений Устье и Левобережное – никельсодержащий металл, арсениды и, в меньшей степени, сульфиды. Для поселения Сарым-Саклы больше характерны расплавные включения сульфидов.

Состав расплавных включений хромитсодержащих шлаков поселений бронзового века на Южном Урале

№ п/п	Объект	№ образца	Зерно	Анализ	Содержание, мас. %									Сумма	Характеристика	
					Cu	Fe	As	Sn	Ni	Pb	Ag	S	Se			
1.	Каменный Амбар	717-171	1	717-171-1*	99,77	0,06	–	0,06	0,08	–	–	–	–	99,94	Капля в стекле шлака	
2.			2	717-171-2	99,25	0,51	–	–	0,04	–	–	–	–	99,80	Капля в стекле шлака	
3.			3	717-171-3	98,88	0,92	–	–	0,04	–	–	–	–	99,84	Капля в стекле шлака	
4.			4	717-171-4	98,74	1,03	–	0,03	0,05	–	–	–	–	99,85	Капля в стекле шлака	
5.	Устье	161y-1677	5	15225a	18.12	39.31	40.00	–	2.85	–	–	–	–	100.27	Внешняя часть включения	
6.				15225b	67.69	7.69	1.58	–	–	–	–	23.17	–	–	100.13	Внутренняя часть включения
7.		161y-3261	6	16097n	70.37	0.36	0.84	25.13	0.16	2.38	–	0.60	–	99.84	Микровключения в капле	
8.				16097o	96.36	0.18	–	2.44	0.20	–	–	–	–	99.18	Основа капли	
9.		161y-5132	7	16095f	99.20	–	–	–	–	–	–	–	–	99.20	Медная капля	
10.		161y-8216	8	16098o	66.84	3.05	–	28.97	0.22	–	–	–	–	99.08	Не окисленное ядро капли	
11.		161y-9187	9	16106f	9.13	1.02	45.43	–	44.11	–	–	–	–	99.69	Двухфазное включение фаза 1	
12.				16106g	86.15	1.14	11.88	–	0.57	–	–	–	–	99.74	Двухфазное включение фаза 2	
13.				10	16106h**	68.55	3.68	24.19	–	1.79	–	–	0.91	–	99.73	Однофазное включение
14.		161y-10472	11	15224a	6.84	0.49	–	–	–	–	92.67	–	–	–	100.00	Включение в окисленном корольке
15.				15224c	94.15	5.31	0.68	–	–	–	–	–	–	–	100.14	Не окисленное ядро королька
16.				12	15224f	69.51	1.58	29.68	–	–	–	–	–	–	100.77	Однофазное включение
17.				13	15224h	5.10	88.38	6.41	–	–	–	–	–	–	99.89	Однофазное включение
18.			14	15224j	88.14	4.30	5.74	–	1.66	–	–	–	–	99.84	Однофазное включение в фаялите	
19.			161y-10656	15	16107a	70.92	0.45	28.51	–	–	–	–	–	–	99.88	Ядро включения
20.					16107b	91.47	0.16	7.77	–	0.78	–	–	–	–	100.18	Основа включения
21.					16	16107n	90.96	2.56	5.94	–	–	–	–	0.35	–	99.81
22.		161y-10864	17	16105a	94.03	2.43	2.33	–	–	–	–	1.17	–	99.96	Ядро включения	
23.				16105b	76.90	3.57	–	–	–	–	–	18.95	0.58	100.00	Периферия включения	
24.			18	16105s	71.96	0.47	27.65	–	–	–	–	–	–	100.08	Светлая фаза	
25.	16105t			91.22	0.52	7.33	–	0.81	–	–	–	–	99.88	Темная фаза		
26.	19			16105v	71.83	0.79	27.22	–	–	–	–	–	–	99.84	Мышьяковистая капля	
27.			16105w	75.48	0.55	23.38	–	0.20	–	–	1.01	–	100.62	Мышьяковистая капля		
28.				16105x	78.03	1.84	1.46	–	–	–	–	17.42	1.13	99.88	Периферия капли	
29.	Сарым-Саклы	w641-10-23	20	16125e	73.74	4.48	–	–	–	–	21.78	–	100.00	Включение в стекле шлака		
30.		w641-30-55	21	16127h	41.05	26.68	–	–	–	–	31.97	–	99.69	Включение в стекле шлака		
31.			22	16127m	55.07	16.40	–	–	–	–	–	27.08	0.62	99.17	Включение в стекле шлака	
32.		w641-30-85	23	16129b	28.12	40.77	–	–	–	–	–	30.27	–	99.16	Не окисленное ядро капли	

33.			24	16129f	76.04	2.30	0.66	–	–	–	–	21.00	–	100.00	Не окисленное ядро капли		
34.			25	16129u	50.62	20.42	–	–	0.37	–	–	28.59	–	100.00	Двухфазное включение основа		
35.	Левобережное (СинташтаII)	Sin II 264	26	17179i	68.00	8.10	–	–	–	–	–	23.90	–	100.00	Включение в стекле шлака		
36.			27	17179k	89.92	5.97	4.11	–	–	–	–	–	–	–	100.00	Включение в кристалле оливина	
37.			Sin II 529	28	17178a	72.53	4.95	0.24	–	0.58	–	–	21.45	–	99.75	Периферия	
38.					17178b	30.14	3.13	38.19	–	28.54	–	–	–	–	–	100.00	Ядро
39.		29		17178f	74.83	4.33	0.57	–	–	–	–	19.95	–	99.68	Трехфазное включение, фаза 1		
40.				17178g	77.82	2.95	15.64	–	–	–	–	3.59	–	100.00	Трехфазное включение, фаза 2		
41.				17178h	34.78	4.77	36.50	–	23.96	–	–	–	–	–	100.00	Трехфазное включение, фаза 3	
42.		30		17178k	59.66	13.35	0.82	–	0.32	–	–	25.15	–	99.30	Матрица		
43.				17178l	68.73	7.77	0.35	–	0.18	–	–	22.96	–	100.00	Ламели		
44.				17178m	27.69	20.25	35.48	–	9.96	–	–	6.63	–	100.00	Интерстиции		
45.		Sin II 709		31	17177a	68.85	0.49	30.36	–	0.29	–	–	–	–	–	100.00	Фаза 1
46.					17177b	78.81	0.71	–	–	–	–	–	19.79	–	99.31	Фаза 2	
47.				32	17177o	95.41	4.59	–	–	–	–	–	–	–	–	100.00	Включение в стекле шлака
48.				33	17177p	83.35	5.90	9.56	–	0.91	–	–	–	–	–	99.71	Включение в стекле шлака

Примечание: анализы № 1-4 выполнены в Институте минералогии УрО РАН на электронном микроскопе JEOL-733 (аналитик Е.И. Чурин); №5-52 на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено. В составе также присутствует: * – Zn 0,02 мас.%, ** – Cr 0,23 мас.%, Sb 0,38 мас.%.

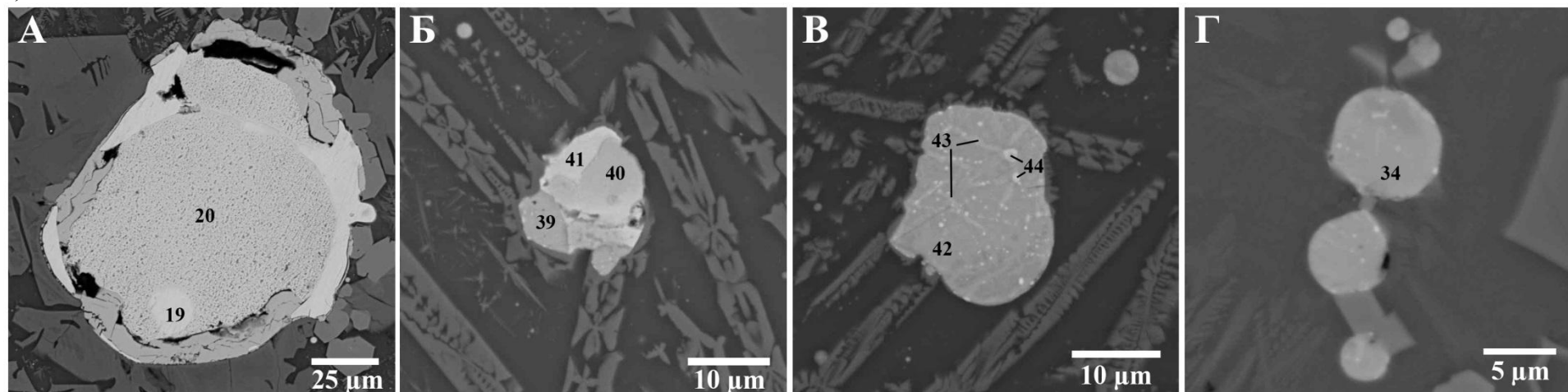


Рис. 2.12. Разнообразие расплавных включений в хромитсодержащих шлаках. А – двухфазное Cu-As срастание, поселение Устье; Б – трехфазное Cu-Fe-S-As-Ni срастание, поселение Левобережное; В – трехфазное включение с матрицей, ламеллами и включениями с разным соотношением Cu-Fe-S-As-Ni, поселение Левобережное; Г – Cu-Fe-S включения в стекле шлака, поселение Сарым-Саклы. Точки анализов соответствуют табл. 2.7.

2.2. Сульфидсодержащие шлаки встречаются в алакульском горизонте многослойного памятника Каменный Амбар [Krause, Koryakova, 2013]. Аналогичные образцы ранее были найдены на поселении Коноплянка [Шарапова и др., 2014].

Минеральный состав представлен новообразованным оливином (40–60 %), магнетитом (20–30 %), вюститом (15–30 %), стеклом (5–10 %), реликтовыми и новообразованными сульфидами (< 1 %). Хромшпинелиды в них не установлены (рис. 2.13).

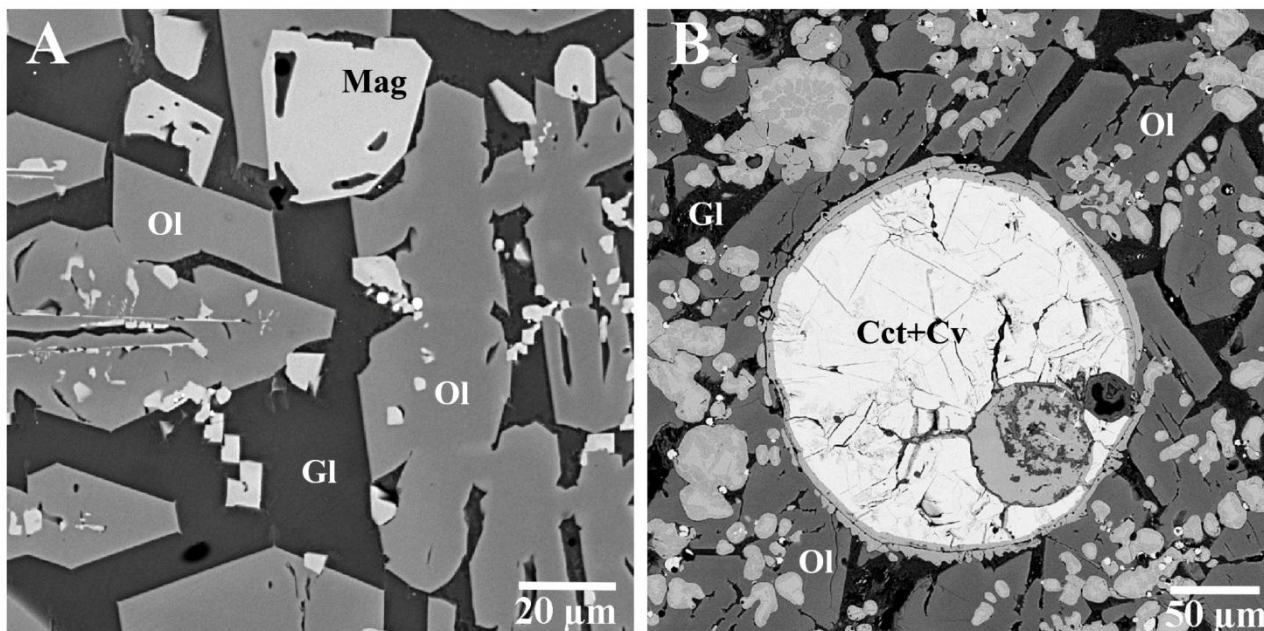


Рис. 2.13. Минералы сульфидсодержащих шлаков. А – кристаллы фаялита и магнетита в матрице стекла, В – сульфидная капля в шлаке с призматическими кристаллами оливина и магнетит-вюститовыми сростками.

Кристаллы оливина размером 0.1–0.3 мм имеют удлиненно-призматическую, скелетную форму, образуют цепочки. Состав оливина соответствует фаялиту с небольшими примесями Mg, Ca, Mn (табл. 2.8). Зональность кристаллов наблюдается, но проявлена обычно значительно слабее, чем в призматических кристаллах хромитсодержащего типа. Удлиненные кристаллы фаялита могут срастаться между собой, образуя паркетовидные текстуры. Подобная морфология кристаллов свидетельствует о более быстром процессе кристаллизации шлака, чем у хромитсодержащей разновидности. Морфология кристаллов оливина и особенности его кристаллизации будут подробнее рассмотрены в главе 3.

По данным рентгенофазового анализа шлаки содержат большое количество новообразованного магнетита (19–28 %) и вюстита (15–27 %). На фото BSE эти минералы образуют сложные срастания каплевидной и амебовидной формы размером 0.1–0.2 мм (рис. 2.14). Как правило, периферическая зона таких сростков представлена магнетитом, что свидетельствует о росте степени окисленности расплава по мере падения температуры.

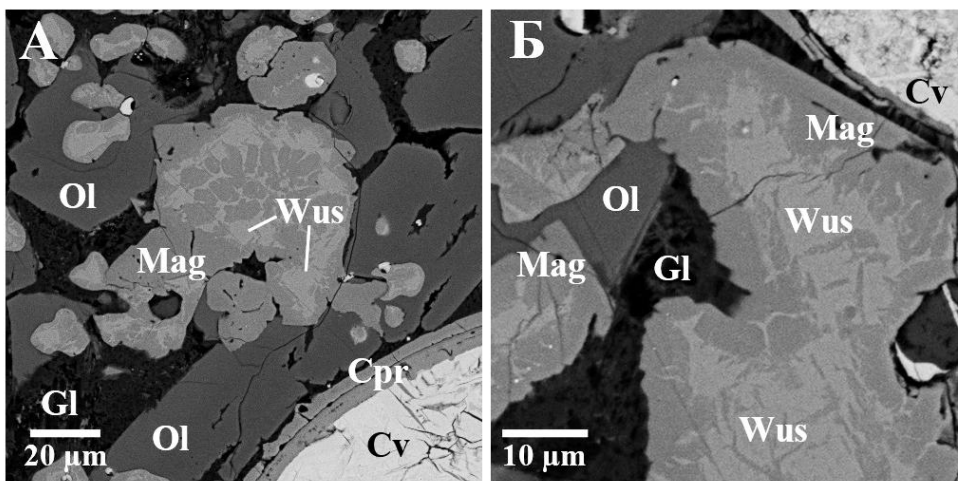


Рис. 2.14. Срастания магнетита и вюстита в сульфидсодержащем шлаке. Поселение Каменный Амбар, обр. 718/2627. Фото в отраженных электронах.

Стекло присутствует в интерстициях оливина и оксидов железа. По составу стекло низкокремнистое и высокожелезистое, нормального ряда (мас. %): SiO_2 33-36, FeO 33-43, Al_2O_3 7-8, CaO 5-11, MgO 0-0.4, Na_2O 1.1-1.8, K_2O 2.9-5, P_2O_5 5-6 %, CuO 0-1.4, SO_3 0-0.9, MnO 0.2-0.3, BaO 0.0-0.45 % (табл. 2.9). В отличие от стекла хромитсодержащих шлаков в нем отсутствует TiO_2 . На сравнительной диаграмме состава (рис. 2.15) видно, что стекла хромитсодержащих шлаков содержат больше SiO_2 и Al_2O_3 , в стекле сульфидсодержащих шлаков содержится больше FeO и P_2O_5 . Эти значения полностью согласуются с валовым составом образцов и их минералогическими особенностями.

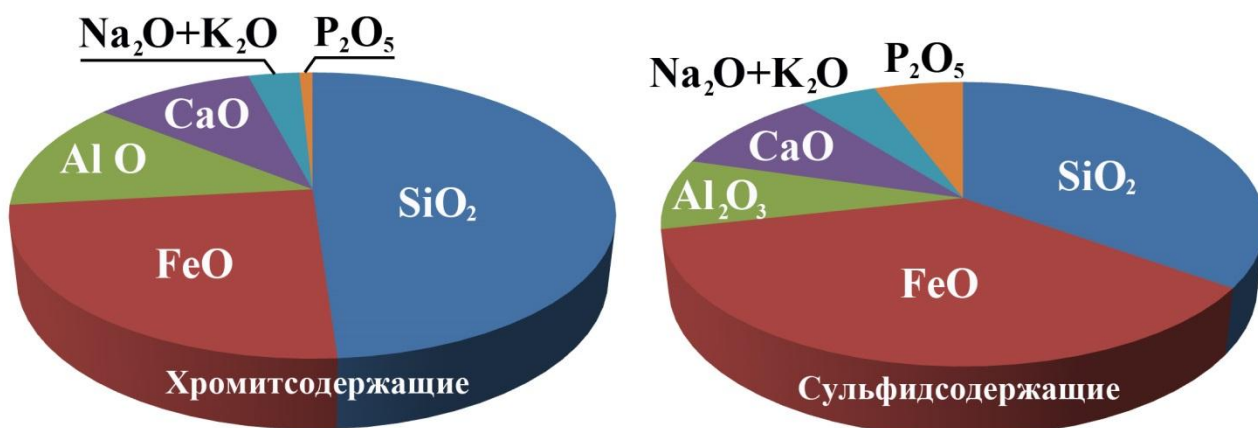


Рис. 2.15. Сравнительная диаграмма состава стекол хромитсодержащих и сульфидсодержащих шлаков.

При EBSD-картировании участка сульфидсодержащего шлака наблюдается большее распространение перистых кристаллитов оливина и кристаллов магнетита (рис. 2.16). Стекло концентрирует в себе те же элементы, что и в хромитсодержащем типе.

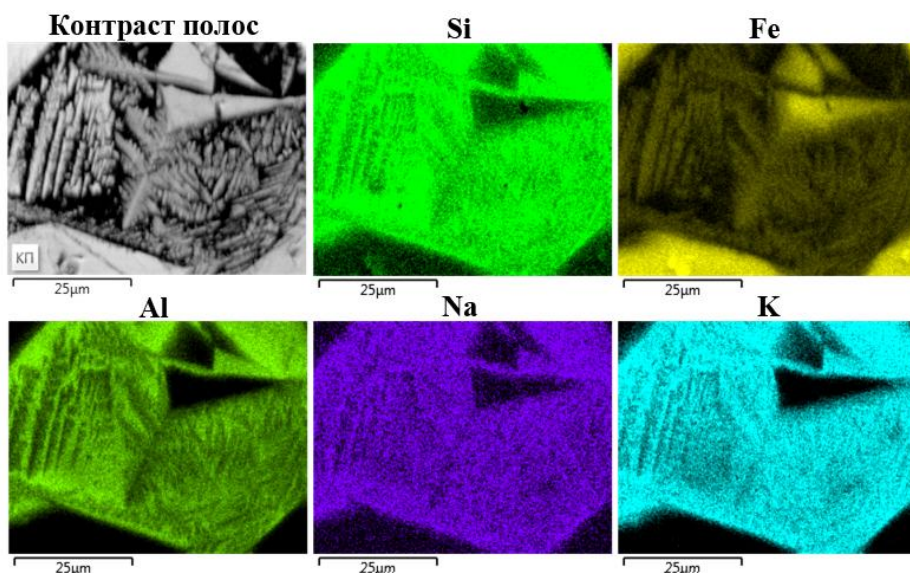


Рис 2.16. Продукты кристаллизации шлакового расплава и стекло в сульфидсодержащем шлаке поселения Каменный Амбар по данным СЭМ и EBSD.

Отдельной разновидностью являются стекловатые шлаки срубно-алакульского поселения Кацбах 6. Основным их компонентом является стекло, содержание которого достигает 80 %. Минеральный состав представлен реликтовыми обломками кварца (20–40 %), оплавленными реликтами плагиоклаза (1–5 %), включениями сульфидов (1–5 %), фиксируется высокое содержание бария, как в виде реликтов барита, так и в стекле шлака.

Таблица 2.8

Состав оливинов из сульфидсодержащих металлургических шлаков поселения Каменный Амбар

№ п/п	Объект	№ обр.	Анализ	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	MnO	Кристаллохим. формула	Миналы, %
1.	Каменный Амбар, алакульский горизонт	718-2036	14352b	31.41	59.93	7.62	0.86	0.18	(Fe _{1.6} Mg _{0.36} Ca _{0.03}) _{1.99} SiO ₄	Fa _{80.11} Fo _{18.18} La _{1.47} Tf _{0.24}
2.			14352c	29.85	66.1	2.06	1.80	0.20	(Fe _{1.84} Mg _{0.1} Ca _{0.06} Mn _{0.01}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{91.44} Fo _{5.09} La _{3.19} Tf _{0.28}
3.		718-2627	14351e	30.06	64.2	4.37	1.06	0.31	(Fe _{1.76} Mg _{0.21} Ca _{0.04} Mn _{0.01}) _{2.02} Si _{0.99} O ₄	Fa _{87.14} Fo _{10.58} La _{1.85} Tf _{0.43}
4.		342-2	12223e	30.25	65.55	3.53	0.76	0.54	(Fe _{1.8} Mg _{0.17} Ca _{0.03} Mn _{0.02}) _{2.01} Si _{0.99} O ₄	Fa _{89.34} Fo _{8.59} La _{1.33} Tf _{0.75}
5.			12223i	30.71	64.62	4.11	0.69	0.64	(Fe _{1.76} Mg _{0.2} Ca _{0.02} Mn _{0.02}) ₂ SiO ₄	Fa _{87.93} Fo _{9.98} La _{1.2} Tf _{0.88}

Примечание: анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено.

Таблица 2.9

Состав стекла сульфидсодержащих металлургических шлаков поселений бронзового века Южного Зауралья

№ п/п	Объект	№ обр.	Анализ	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CuO	SO ₃	MnO	BaO	SrO	Сумма
1.	Каменный Амбар, алакульский горизонт	342-2	12223r	34.29	43.04	6.92	5.32	0.35	1.14	3.15	5.00	–	–	0.28	–	–	99.49
2.			12223s	35.18	34.93	8.27	11.25	0.27	1.55	2.88	5.57	–	–	0.34	–	–	100.24
3.			12223l	34.48	33.67	8.29	10.73	–	1.77	2.95	5.65	1.38	0.89	0.24	0.32	–	100.37
4.			12223m	33.27	35.68	8.08	10.15	–	1.43	4.97	5.88	–	–	0.25	0.45	–	100.16
5.			12223b	35.71	33.45	8.12	11.28	–	1.48	3.07	6.04	–	–	0.24	0.33	–	99.72
			Среднее	34.59	36.15	7.94	9.75	0.12	1.47	3.40	5.63	0.28	0.18	0.27	0.22	–	100.00
6.	Кацбах 6	w889-45-15	16128f	40.45	18.33	1.57	0.28	–	0.29	0.2	–	0.55	0.50	–	37.82	–	100.00
7.			16128h	27.89	20.70	2.07	0.60	0.35	–	0.28	–	–	2.20	–	44.00	1.33	99.42
8.			16128i	40.22	16.41	1.04	0.38	0.42	0.11	0.17	–	–	0.62	–	39.51	1.12	100.00
9.			16128k	40.95	32.44	2.29	3.43	2.56	0.56	0.78	2.26	10.87	1.75	–	1.71	–	99.61

Примечание: анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено.

Наиболее интересными в сульфидсодержащем типе шлаков являются включения реликтовых обломков сульфидных руд, представленных, преимущественно, сульфидами меди. Обломки имеют вытянутую, угловатую форму, их размер достигает 1 мм (рис. 2.17). Сульфиды меди характеризуются варьирующими соотношениями Cu:S, соответствующими минералам группы халькозина или ковеллина и небольшой примесью железа. Формула халькозина соответствует $Cu_{1.92-2.00}Fe_{0-0.08}S_{1.00}$, ковеллина $Cu_{1.07-1.27}Fe_{0.02-0.1}S_{1.00}$. Морфология и структура сульфидов позволяет отличать реликтовые нерасплавленные (или частично оплавленные) обломки сульфидных руд и новообразованные сульфиды, которые часто фиксируются вокруг капель меди (рис. 2.18). Новообразованные сульфиды в отраженном свете имеют серо-голубой цвет и сложены тонкими срастаниями минералов группы халькозина и ковеллина, возможно с примесями железистых фаз. Реликтовые сульфиды имеют ярко голубой или синий цвет, чаще представлены ковеллином, реже совместно с халькозином. Обломки (частично оплавленные реликты) сохраняют текстуры первичных руд. Расплавные включения чаще представлены крупными корольками с округлым сечением частично переплавленных сульфидов (халькозина и ковеллина) и более мелкими – меди. Размер расплавных включений сульфидов 0.1–0.8 мм. Также в шлаках встречаются субмикронные прожилки халькозина.

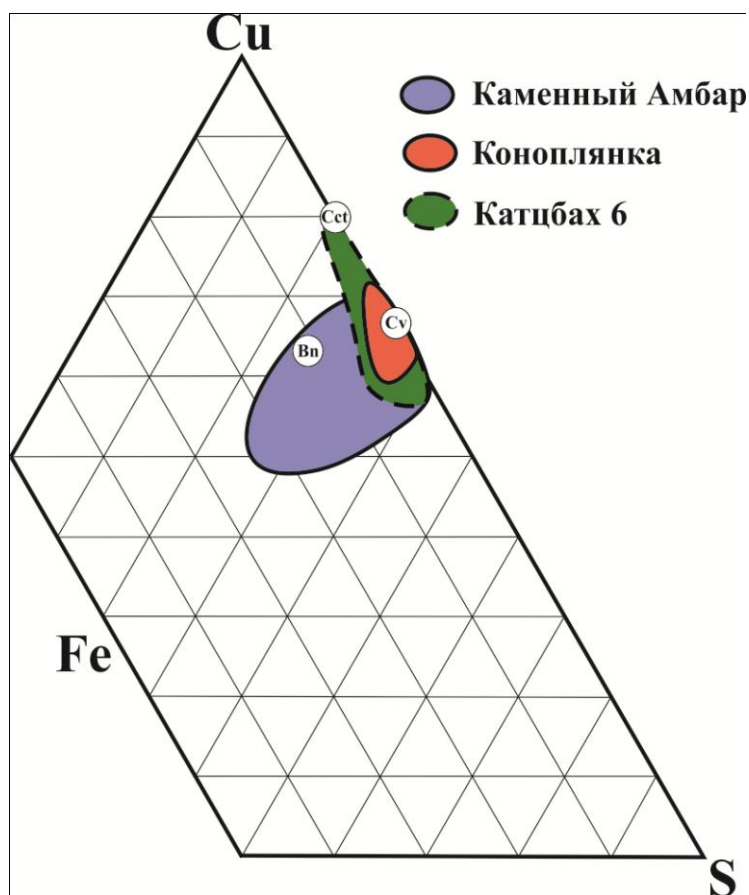


Рис. 2.17. Состав сульфидов (мас. %) в металлургических шлаках Южного Зауралья. Точками показан теоретический состав вторичных сульфидов: халькозина, ковеллина и борнита.

Для установления различий между реликтовыми и расплавленными сульфидами меди их состав был изучен методом LA-ICP-MS анализа (табл. 2.10). По составу примесей сульфиды из шлаков различных объектов отличаются. Количество Fe в сульфидах образцов поселения Каменный Амбар варьирует в пределах 0.3–22.6 % (здесь и далее в скобках указано среднее значение по 63 анализам – 3.4 %), Se 0.1–0.92 % (0.28 %). Остальные элементы представлены (ppm): V 0–12.7 (2.2), Co 3.7–320 (88), Ni 0.1–16.8 (3.1), Zn 0.1–1720 (103), As 0.1–20 (4), Mo 0.0–133 (16), Ag 0.9–78.7 (9), In 0.03–2.8 (0.26), Sb 0–1.1 (0.2), Te 3.1–39 (13), Ba 0.1–841 (29), Pb 0.3–4.8 (0.6), Bi 0.05–5.5 (0.9).

Сульфиды из шлаков поселения Коноплянка по составу похожи на образцы из поселения Каменный Амбар: содержание Fe в них составляет 0.3–4.6 % (здесь и далее в скобках указано среднее значение по 32 анализам – 1.1 %), Se 0.17–0.71 % (0.5 %). Остальные элементы представлены (ppm): V 0–350 (37), Co 1–144 (34), Ni 0.2–9 (3), Zn 1–55 (6), As 0.2–82 (9), Mo 0.3–55 (6), Ag 3.4–34 (12), In 0–0.9 (0.2), Sb 0–0.4 (0.1), Te 7–50 (30), Ba 0–110 (14), Pb 0–1.7 (0.7), Bi 0–1.4 (0.4).

Сульфиды из шлаков поселения Кацбах 6 значительно отличаются от предыдущих: содержание Fe варьирует 0–21.9 % (здесь и далее в скобках указано среднее значение по 29 анализам – 3.8 %). Остальные элементы представлены (ppm): V 0–74 (7), Co 0.5–64 (8), Ni 0.3–32 (3), Zn 1–234 (30), As 0.3–123 (21), Se 4–47 (20), Mo 0–168 (39), Ag 24–1400 (330), In 0–0.3 (0.07), Sb 0.6–1.8 (1.2), Te 0–0.8 (0.03), Ba 12.5–28100 (3400), Pb 0–6010 (250), Bi 0–2 (0.4).

В целом, исследования геохимии сульфидов позволяют сделать вывод, что отличия состава новообразованных сульфидов от реликтовых заключаются в увеличении содержания Fe. При образовании сульфидных капель элементы-примеси наследуются из рудного протолита. Существенный разброс между минимальным и максимальным значениями элементов-примесей может свидетельствовать о минеральных микровключениях в реликтовых сульфидах меди, а также о распаде первоначально гомогенного сульфидного расплава на отдельные фазы. Различия в содержаниях элементов-примесей в сульфидных расплавленных включениях и реликтовых обломках между шлаками разных поселений свидетельствует об использовании руд разных месторождений. Геохимические индикаторы в сульфидах и их связь с рудным протолитом будет подробнее рассмотрена в главе 4.

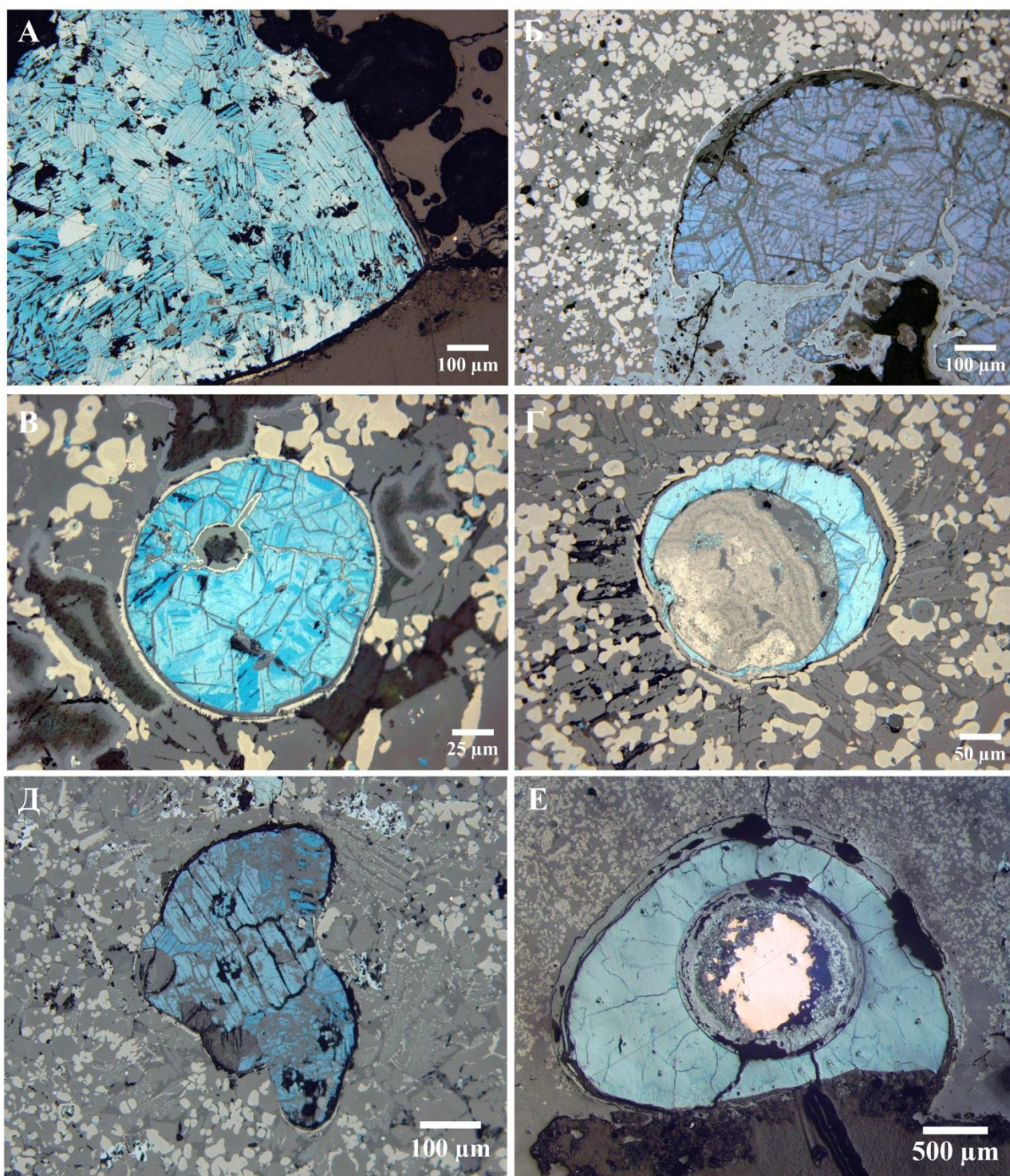


Рис. 2.18. Халькозин-ковеллиновые включения в сульфидсодержащих шлаках. А – реликтовый обломок ковеллина, поселение Каменный Амбар; В – частично оплавленный обломок ковеллина, поселение Каменный Амбар ; С – капля ковеллина, поселение Коноплянка; Д – новообразованное серповидное включение ковеллина, поселение Коноплянка; Д – оплавленный реликт сульфидной руды, поселение Коноплянка; Е – новообразованный сульфид вокруг медного короля, поселение Коноплянка, фото в отраженном свете.

Таблица 2.10

Состав сульфидов меди в сульфидсодержащих шлаках поселений позднего бронзового века Южного Зауралья по данным LA-ICP-MS

№ обр.		N	Содержание, мас. %			Содержание, ppm													
			Cu	Fe	S	Ni	Co	V	Zn	As	Ag	Mo	Se	Te	Pb	Ba	Sb	Bi	In
Каменный Амбар																			
718-2743	Обломок	8	64.6	1.0	34.2	4.1	74.9	6.9	99.8	4.8	9.3	37.4	1623	6.1	0.2	0.7	0.3	0.5	0.2
	Обломок	7	63.1	1.4	35.4	10.2	231	1.5	4.1	1.4	2.6	1.0	1746	6.8	0.1	0.5	0.1	0.2	0.0
	Обломок	5	65.4	0.7	33.7	3.0	45.4	3.8	172	2.0	9.0	4.5	1769	7.9	0.3	0.9	0.5	1.0	0.3
718-2654	???	9	68.9	0.7	30.1	1.7	7.5	1.9	18.6	15.3	35.0	27.2	2982	13.4	0.3	15.2	0.3	0.4	0.1
	Капля круглая	2	57.2	8.4	33.7	1.6	15.2	0.3	18.6	3.4	12.9	2.7	3140	13.1	0.1	18.7	0.2	0.7	0.1
2793/718	Капля ксеноморфная	1	55.9	3.75	39.7	1.4	159	0.2	1720	1.6	1.8	2.9	4020	15.7	0.60	75.3	1.13	0.66	0.52
	Капля круглая	1	62.3	1.35	36.0	0.8	98.8	0.8	135	7.2	7.5	9.4	3200	14.9	1.80	83.0	0.46	5.51	0.65
	Капля ксеноморфная	1	56.0	4.50	39.1	0.2	196	0.1	17.8	3.4	2.3	2.4	4460	25.2	0.48	74.0	0.53	0.12	0.09
	Капля круглая	2	58.1	5.5	36.1	0.3	125	0.2	5.8	1.3	1.3	5.3	2646	12.5	0.7	33.5	0.3	0.7	0.3
	Капля ксеноморфная	1	49.4	17.7	32.4	6.0	319	9.5	69.7	4.0	0.9	68.8	3300	16.6	1.90	841	0.52	0.66	0.80
	Капля круглая	1	58.2	4.24	36.9	0.1	166	0.0	6.1	1.9	2.7	2.0	6830	23.7	0.72	42.1	0.24	0.28	0.41
	Капля круглая	1	64.0	6.10	28.9	0.6	169	1.1	65.0	5.8	3.5	7.6	9200	39.0	4.80	88.0	0.22	0.16	0.13
	Капля серповидная	6	60.2	3.2	36.2	0.6	118	0.1	15.3	0.6	1.2	0.7	4245	20.3	0.9	11.8	0.1	0.2	0.1
1717/718	Капля ксеноморфная	1	58.3	7.85	33.5	1.4	143	1.8	29.7	2.5	2.0	13.5	2430	10.0	1.54	35.0	0.15	0.13	0.07
	Капля серповидная	1	63.2	1.83	34.7	3.0	43.0	7.3	12.9	1.6	7.3	12.8	2079	9.3	0.45	0.7	0.22	2.95	0.12
	Капля серповидная	1	63.9	2.10	33.6	3.7	41.2	2.5	1690	2.1	4.0	8.4	2710	13.5	1.52	0.5	0.58	1.19	0.58
	Капля круглая	1	64.6	1.49	33.6	2.5	38.5	0.4	101	0.5	2.3	0.8	2200	7.6	0.79	3.4	0.07	1.23	0.30
	Капля серповидная	1	61.2	1.12	37.3	0.8	21.5	0.1	11.6	0.3	1.1	4.5	3520	19.0	0.73	0.6	0.04	0.67	0.39
	Капля серповидная	1	51.3	22.6	25.5	2.0	28.1	0.6	36.3	4.0	5.6	42.1	1510	5.5	0.90	241.0	0.25	3.35	0.75
	Капля круглая	1	63.2	12.3	24.3	1.2	22.7	0.7	15.1	0.4	8.4	14.4	1620	10.3	0.09	0.7	0.07	3.86	0.81
	Капля круглая	1	64.4	8.80	26.6	1.4	106	0.5	43.0	0.2	1.0	15.4	1770	5.6	1.46	1.1	0.1	0.19	0.55
	Капля круглая	1	60.4	14.5	24.8	1.0	22.8	0.8	215	2.4	9.6	113	1810	9.4	1.05	14.1	0.04	2.88	2.79
	Капля круглая	1	61.2	3.28	35.3	3.3	42.6	0.9	98.0	2.0	7.1	6.9	1595	4.0	0.11	1.3	0.03	5.22	0.29
	Капля круглая	1	59.1	10.3	30.4	3.9	109	4.5	77.0	1.9	1.1	22.9	1003	3.6	1.13	3.1	0.06	1.14	0.32
	Капля круглая	1	60.5	3.29	36.0	6.3	45.5	1.4	61.0	3.5	7.5	9.4	2408	9.6	0.44	1.2	0.13	3.63	0.11
	Капля круглая	1	58.6	1.61	39.5	2.4	40.1	0.1	10.7	1.2	4.7	3.9	2686	13.4	0.14	0.2	0.12	1.85	0.24
	Обломок	5	64.4	1.6	33.6	2.9	46.4	0.2	7.1	1.2	3.4	1.5	4253	20.8	0.2	1.5	0.1	0.7	0.2
Коноплянка																			
713/56	Капля серпов.	11	65.1	1.1	33.2	6.2	40.0	1.9	4.8	1.1	19.7	0.5	5394	31.3	1.4	3.6	0.1	0.3	0.01
	Капля круглая	1	67.4	1.04	31.5	3.4	38.4	10.0	8.3	3.1	9.1	3.3	2734	20.3	1.07	110	0.06	0.96	0.27
713/172	Капля серповидная	1	63.3	4.57	36.3	6.1	51.2	20.6	15.7	5.7	13.3	12.7	6140	13.1	0.14	16.1	0.23	1.38	0.87
	Капля серповидная	1	62.2	0.97	36.5	0.2	23.5	11.8	7.2	3.2	7.6	2.1	4790	27.3	0.99	17.5	0.04	0.36	0.62
	Капля серповидная	1	62.0	0.86	31.7	0.3	35.7	1.4	1.5	1.9	12.2	22.3	5030	21.5	0.64	0.2	<LOD	0.07	0.62

	Капля серповидная	1	65.7	2.02	33.6	0.8	32.0	0.5	6.3	1.2	8.8	15.5	7100	42.6	0.16	94.0	0.02	0.27	0.43	
	Капля круглая	1	65.7	0.48	31.0	0.8	5.7	2.6	55.0	1.3	15.3	8.2	1745	6.9	0.27	12.0	0.09	0.05	0.67	
	Капля серповидная	1	66.3	2.06	34.9	2.2	144	41.5	15.7	9.7	7.7	15.1	5430	24.9	0.53	33.0	0.03	0.30	0.22	
	Капля круглая	4	64.9	1.1	33.2	3.4	55.5	0.05	6.0	0.6	3.8	0.7	4237	25.2	0.1	3.2	0.06	0.7	0.03	
	Обломок	3	65.2	0.5	33.3	0.5	11.9	2.1	3.4	1.5	11.8	2.3	4856	31.5	0.4	1.1	0.1	0.1	0.01	
	Обломок	1	67.4	0.67	36.1	3.0	11.1	4.0	6.2	2.0	9.0	2.8	4680	29.0	0.14	50.0	0.11	0.20	<LOD	
	Обломок	1	62.5	1.02	33.2	1.6	12.8	2.6	3.7	1.8	10.1	2.4	4930	29.1	0.15	7.9	0.02	0.53	<LOD	
	Обломок	1	65.5	0.85	27.9	1.5	15.5	2.1	7.3	2.1	7.4	4.2	4870	25.1	0.04	32.4	<LOD	0.81	<LOD	
	Обломок	4	69.5	0.8	28.5	0.8	2.0	263	8.2	57.8	7.8	20.9	5943	42.8	0.2	1.7	0.2	0.05	<LOD	
Кацбах 6																				
w889-45/1s	Обломок	3	59.2	4.8	36.0	1.1	8.7	3.5	57.8	4.4	172	0.3	22.6	<LOD	15.0	2071	0.2	0.6	0.1	
	Обломок	2	59.3	4.4	36.3	0.8	10.2	0.2	8.8	2.4	173	0.1	23.4	0.1	9.9	2295	<LOD	0.7	0.2	
	Обломок оплавленный	3	58.8	5.7	35.4	2.6	13.1	1.1	55.9	2.3	564	55.3	8.9	<LOD	16.6	174	0.4	0.7	0.1	
	Обломок оплавленный	1	65.6	3.89	30.4	2.1	6.0	27.8	15.3	24.7	158	134	17.8	<LOD	43.1	2820	0.85	0.34	0.02	
	Обломок оплавленный	2	58.9	4.1	37.0	1.3	7.2	4.3	13.1	20.6	171	22.5	23.7	<LOD	67.1	7089	3.8	0.3	0.0	
	Обломок	3	58.9	2.7	38.5	2.5	5.5	1.3	9.5	3.4	217	24.5	12.7	<LOD	7.2	214	0.2	0.3	0.0	
	Обломок	3	60.3	2.9	36.8	3.1	6.4	2.7	11.7	16.2	328	45.8	16.8	<LOD	66.8	3239	3.7	0.3	0.1	
	Обломок оплавленный	4	57.6	2.1	40.4	1.3	3.6	0.3	23.5	0.6	248	7.7	13.2	0.8	0.6	31.1	0.2	0.2	0.2	
	Обломок	2	70.1	0.7	29.1	1.2	0.6	8.7	7.4	56.6	761	123	26.2	<LOD	16.6	4610	16.8	0.0	0.0	
	Обломок	1	66.8	0.15	33.0	1.2	1.3	3.4	8.3	11.3	712	48.0	12.5	<LOD	7.6	5570	0.56	0.02	0.01	
	Обломок	2	60.3	5.5	34.2	0.4	5.8	0.7	10.4	2.0	167	38.8	41.9	<LOD	0.1	1316	0.2	0.1	0.0	
	Обломок	2	69.0	1.0	30.0	1.6	3.9	22.0	8.5	33.9	613	50.5	21.5	<LOD	53.0	7030	3.4	0.0	0.0	
Обломок	1	78.0	1.03	20.8	8.7	4.5	74.4	11.9	110	406	78.6	4.0	<LOD	345	28100	2.97	0.28	<LOD		

Примечание. Анализы выполнены на масс-спектрометре Agilent 7700x с лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (аналитик Д.А. Артемьев).

В сульфидсодержащих шлаках поселения Каменный Амбар встречаются многофазные (металл+сульфид, металл+металл) расплавные включения. В них установлены медь + халькозин, бронза оловянная + медь (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Результаты анализа расплавных включений в сульфидсодержащих шлаках поселения Каменный Амбар

Состав	Номера полировок	Кол-во анализов	Содержание, мас. %				
			Cu	Fe	S	As	Sn
Cu+Sn, основа	КА 309-1568	13	91-96	-	-	-	4-8
Cu+Sn+Fe+As, интерстиции	КА 716-2237	4	53-72	1-3	-	1	19-35
Cu+Sn+Fe+S, интерстиции	КА 342-4	7	72-88	2	1	-	6-24

Примечание: анализы выполнены на электронном микроскопе РЭММА-202М в Институте минералогии УрО РАН, аналитик Котляров В.А.

Включения оловянных бронз сложены агрегатами дендритовидной, паркетовидной и леопардовой структур (рис. 2.19), образованных фазами с различным содержанием олова [Зайков и др., 2013]. В единичных случаях в сульфидсодержащих шлаках выявлены корольки медистого золота размером 10–15 микрон. Они имеют состав (мас. %): Au 54.7–55.9, Ag 1.4–1.8, Cu 40.1–41.4, As 1.4–1.8.

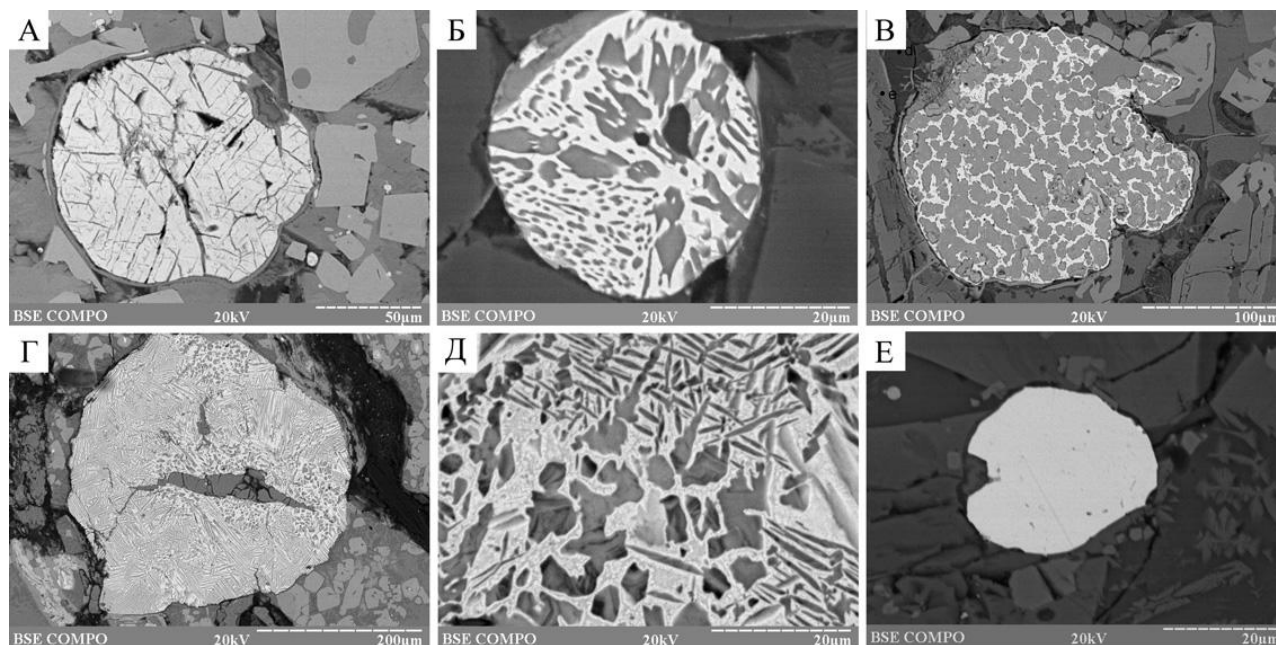


Рис. 2.19. Расплавные включения в металлургических шлаках поселения Каменный Амбар. А – ковеллин; Б – двухфазная оловянная бронза, обр. 717-2237; В, Г – двухфазная оловянная бронза, обр. 716-2221; Д – увеличенный фрагмент Г; Е – медистое золото. Изображение в отраженных электронах, более светлые участки бронзы обогащены оловом.

Вторичные (гипергенные) минералы меди, представленные купритом, делафосситом, малахитом, хризоколлой, брошантитом, атакамитом, меланоталлитом (табл. 2.12), образуются во всех типах шлаков, постепенно замещая расплавные сульфидные включения и

капли меди (рис. 2.20). Куприт присутствует почти во всех образцах шлаков, развиваясь в основном в виде сплошных масс по периферии включений металлической меди. В редких случаях при замещении меди купритом фиксируются включения самородного серебра с примесью железа, размером первые микроны. Делафоссит встречается в зоне окисления медных месторождений, находится в ассоциации с самородной медью, купритом. Отмечается в Медноруднянском, Соноре (Мексика), Учалинском колчеданном месторождении Урала [Яхонтова, Зверева, 2000], Бабарыкинском рудопроявлении [Белогуб, 2009]. Делафоссит также обнаружен в некоторых образцах металлургических шлаков бронзового века [Григорьев, 2013]. Хризоколла и не определенные точно силикаты меди преимущественно выполняют пустоты. Сульфат меди брошантит был диагностирован по энергодисперсионному спектру, образует налеты и пленки, замещает оксиды меди. Все перечисленные минералы встречаются в зонах окисления месторождений меди на Южном Урале, но нужно заметить, что сульфаты и силикаты меди в природных зонах окисления значительно уступают в распространенности карбонатам [Белогуб, 2009].

Особого рассмотрения заслуживают находки хлоридов меди. Атакамит развивается по включениям меди (возможно, сульфидов) (рис. 2.20В). Минерал встречается в зоне окисления медных месторождений в аридном климате [Белогуб, 2009; Блинов, 2019], обнаружен в вулканических эксгальциях [Вергасова, Филатов, 2016], на горелых терриконах Челябинского угольного бассейна [Чесноков, 1996], также является продуктом поверхностного преобразования медных и бронзовых металлических изделий [Шагалов и др, 2018; Юминов, Зайкова, 2018] и в продуктах окисления современных медных руд на дне океана [Габлина и др., 2014, 2017]. Меланоталлит является весьма редким экзогенным минералом меди, он образуется в вулканических эксгальциях и впервые обнаружен на Везувии [Zambonini, 1935], позже на Толбачике [Вергасова, Филатов, 1982; 2012], а также был синтезирован искусственно [Филатов и др., 1992]. Возможно, как и в экспериментальных исследованиях, в условиях плавки и образования шлака при атмосферном давлении и при высоких температурах произошла реакция между оксидами и хлоридами меди (атакамитом), что привело к образованию меланоталлита

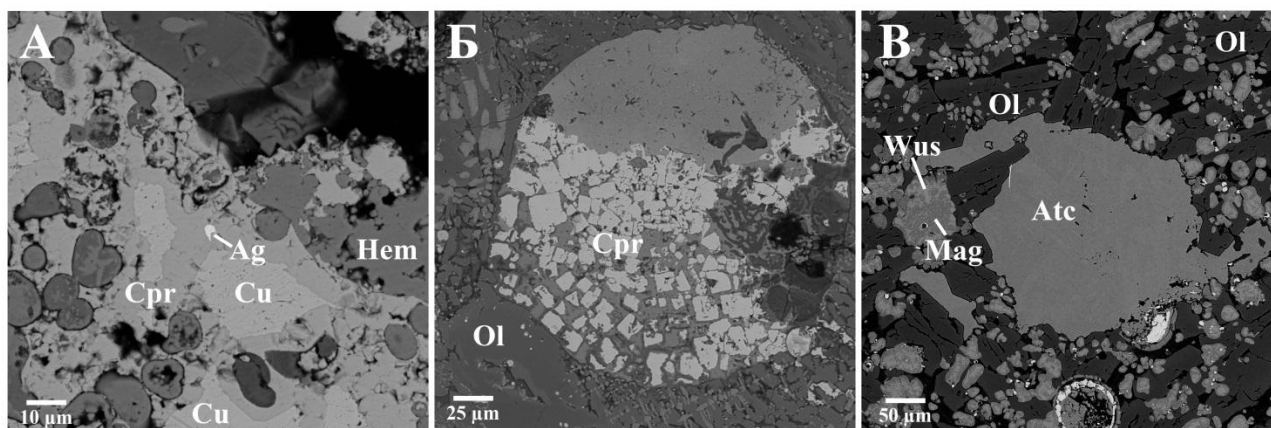


Рис. 2.20. Гипергенное преобразование металлических включений в древних металлургических шлаках. А – замещение металлической меди купритом с субмикронными включениями самородного серебра, хромитсодержащий шлак, поселение Устье; Б – образование кристаллов куприта по металлической меди, сульфидсодержащий шлак, поселение Коноплянка; В – полностью замещенная атакамитом металлическая медь, сульфидсодержащий шлак, поселение Каменный Амбар. Изображение в отраженных электронах.

Таблица 2.12.

Состав гипергенных минералов меди в металлургических шлаках

№ п/п	Объект	№ обр.	Анализ	Cu ₂ O	CuO	FeO	Fe ₂ O ₃	NiO	As ₂ O ₅	Cl	Сумма	Минерал
1.	Коноплянка	73/713	14354a	98.70	–	1.25	–	–	–	–	99.95	Куприт
2.			14354b	98.06	–	1.27	–	–	–	–	99.34	Куприт
3.	К.Амбар	2627/718	14351c	–	75.99	0.70	–	–	–	16.57	93.25	Атакамит
4.			14351d	–	75.08	0.45	–	–	–	17.01	92.53	Атакамит
5.	Сарым-Саклы	641-30-5s	16127a	90.53	–	–	6.66	0.73	2.22	–	100.14	Куприт
6.	Левобережное	Sin II 264	17179a	94.38	–	4.66	–	–	–	–	99.04	Куприт
7.			17179b	–	52.33	47.67	–	–	–	–	100.00	Делафоссит
8.			17179h	–	68.92	3.78	–	–	–	19.1	91.81	Атакамит
9.	Устье	161y-1677	15225c	–	65.57	5.49	–	1.59	2.45	18.28	93.38	Атакамит
10.			15225j	95.71	–	4.14	–	–	–	–	99.85	Куприт
11.		161y-3261	16097a	–	72.41	0.84	–	–	–	18.68	91.93	Атакамит
12.			16095h	99.76	–	0.37	–	–	–	–	100.12	Куприт
13.		161y-5132	16095o	67.72	–	–	–	–	–	32.28	100.00	Меланоталлит
14.		161y-10656	16107d	97.97	–	2.16	–	–	–	–	100.13	Куприт

Примечание: анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 SBU. Аналитик Блинов И.А. Прочерк – не обнаружено.

2.3. Химический состав металлургических шлаков

Валовые анализы по основным компонентам и рассеянным элементам выполнены для металлургических шлаков наиболее изученного поселения Каменный Амбар. Исследование химического состава показало сильные различия между выделенными минералогическими типами (рис. 2.21).

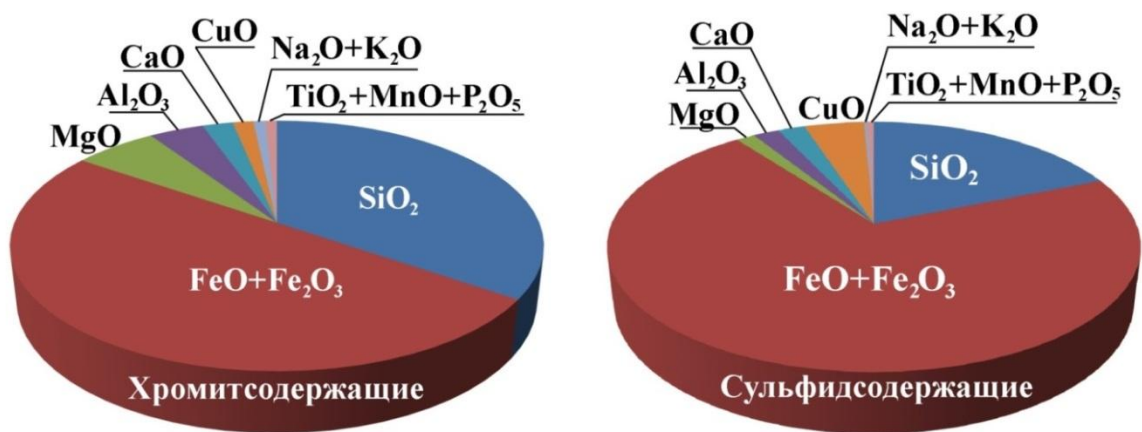


Рис. 2.21. Диаграммы, отражающие валовый химический состав шлаков.

Хромитсодержащие шлаки отличаются повышенными содержаниями SiO_2 по сравнению с сульфидсодержащими: в первых содержание SiO_2 колеблется в пределах 31-40 мас. %, во вторых – 15-21 мас. %. В хромитсодержащем типе наблюдается повышенное содержание MgO 4-11 мас. %, против 0,8-1,8 мас. % в сульфидсодержащих; также они отличаются несколько повышенной щелочностью – $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0,4-1,7 мас. %, против 0,05-0,6 мас. % в сульфидсодержащих. При этом сульфидсодержащие шлаки характеризуются более высокими содержаниями оксидов железа (мас. %): 37-57 FeO и 16-33 Fe_2O_3 , против 32-46 FeO и 4-25 Fe_2O_3 в хромитсодержащих. Содержание CuO в сульфидсодержащих разновидностях также выше и составляет 2,6-8,7 мас. %, в хромитсодержащих же колеблется в пределах 0,6-2,9 мас. % (табл. 2.13). На бинарных диаграммах поля составов шлаков выделенных типов формируют четко обособленные поля (рис. 2.22).

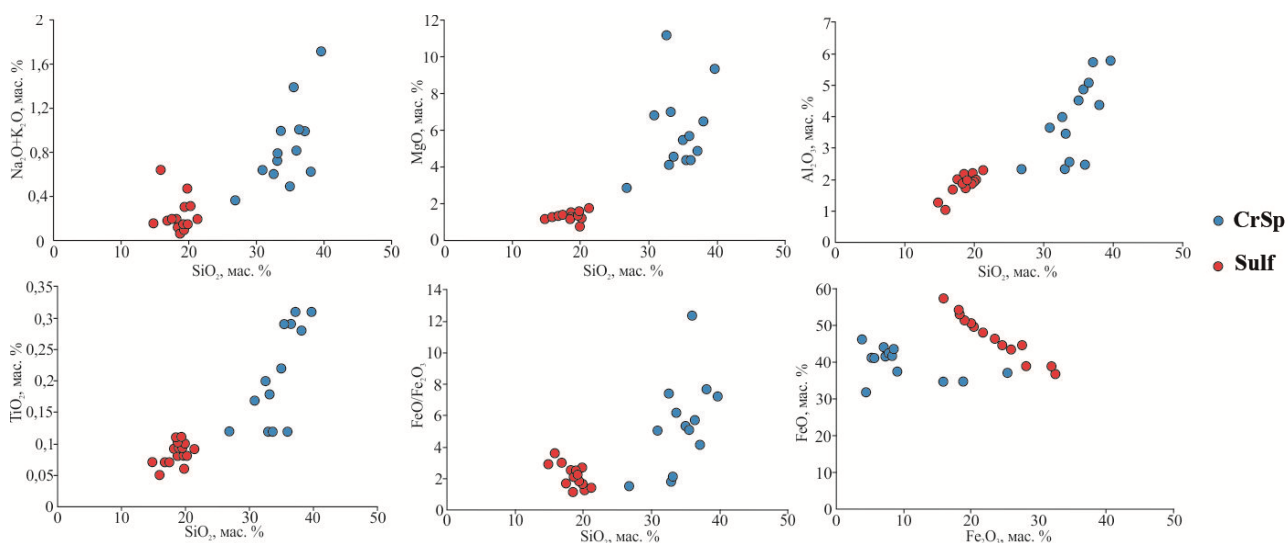


Рис. 2.22. Бинарные диаграммы состава металлургических шлаков. Поселение Каменный Амбар. CrSp – хромитсодержащие, Sulf – сульфидсодержащие.

Химический состав металлургических шлаков поселения Каменный Амбар

№	№ пробы	№лаб	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	CuO	Сумма
Хромитсодержащие																
1.	718/2761	21591	32,58	0,20	3,99	5,55	41,24	0,14	11,21	2,20	0,14	0,47	0,14	0,24	1,25	99,35
2.	718/2998	21503	33,01	0,12	2,33	18,88	34,80	0,16	4,16	1,84	0,30	0,43	0,30	0,34	2,44	99,11
3.	718/3027	21593	37,13	0,31	5,71	9,09	37,56	0,51	4,90	1,91	0,14	0,85	<0,10	0,31	1,34	99,76
4.	718/3155	21594	34,99	0,22	4,53	7,97	42,68	0,13	5,52	1,71	0,09	0,40	0,18	0,26	1,06	99,74
5.	718/3175	21500	35,57	0,29	4,89	8,21	41,82	0,65	4,42	1,66	0,44	0,96	<0,10	0,31	0,58	99,80
6.	718/3386	21596	38,06	0,28	4,38	5,34	41,19	0,14	6,50	2,09	0,13	0,50	0,12	0,28	1,01	100,02
7.	718/3393	21598	30,85	0,17	3,64	8,58	43,56	0,21	6,82	2,86	0,16	0,48	0,20	0,42	1,66	99,61
8.	718/3568	21599	26,80	0,12	2,36	25,38	37,22	0,09	2,85	1,44	0,05	0,32	0,36	0,52	2,34	99,85
9.	718/3573	21600	36,37	0,29	5,09	7,28	41,53	0,59	4,42	2,04	0,18	0,83	0,14	0,32	0,56	99,64
10.	718/3827	21605	39,63	0,31	5,77	4,42	31,90	0,18	9,36	3,67	0,64	1,08	0,14	0,68	1,61	99,39
11.	718/3981	21606	35,93	0,12	2,48	3,74	46,23	0,20	5,65	2,63	0,38	0,44	0,22	0,36	1,06	99,44
12.	718/4027	21607	33,12	0,18	3,47	15,85	34,78	0,17	7,05	2,09	0,37	0,42	0,26	0,40	1,32	99,48
13.	718/4048	21608	33,67	0,12	2,56	7,10	44,10	0,19	4,60	2,61	0,44	0,55	0,24	0,37	2,88	99,73
Среднее			34,44	0,21	3,94	9,80	39,89	0,26	5,96	2,21	0,27	0,59	0,19	0,37	1,47	99,61
Сульфидсодержащие																
14.	718/2036	21498	14,86	0,07	1,26	18,42	52,88	0,09	1,18	1,15	0,10	0,05	0,30	0,33	8,70	99,39
15.	718/2975	21501	15,95	<0,05	1,03	16,03	57,20	0,09	1,28	1,33	0,60	0,04	0,22	0,26	5,63	99,66
16.	718/2697	21590	21,34	0,09	2,27	28,16	38,80	0,05	1,76	1,34	0,08	0,11	0,30	0,31	4,78	99,39
17.	718/2824	21592	19,95	0,10	1,93	26,11	43,22	0,08	0,77	2,28	0,07	0,07	0,42	0,32	4,14	99,46
18.	718/3191	21595	18,79	0,10	1,70	20,43	49,58	0,07	1,53	2,39	<0,01	0,05	0,24	0,28	4,78	99,66
19.	718/3594	21601	19,51	0,09	1,85	24,63	44,65	0,07	1,35	1,97	0,05	0,09	0,44	0,35	4,42	99,47
20.	718/3608/8	21602	19,34	0,11	1,97	21,83	48,14	0,06	1,43	2,84	0,03	0,06	0,32	0,29	3,18	99,60
21.	718/3659	21603	18,53	0,11	2,16	32,54	36,64	0,05	1,23	2,32	0,04	0,08	0,62	0,27	4,86	99,45
22.	718/3826	21604	18,79	0,08	1,77	23,64	46,42	0,09	1,47	1,93	0,04	0,07	0,32	0,31	4,79	99,72
23.	718/4055	21609	19,80	0,06	2,20	19,19	51,41	0,04	1,57	1,17	0,34	0,13	0,56	0,29	2,57	99,33
24.	718/4214	21610	16,89	0,07	1,67	18,30	54,17	0,08	1,32	2,42	0,14	0,04	0,26	0,33	3,73	99,42
25.	718/4256	21611	17,57	0,07	1,99	27,63	44,60	0,09	1,39	1,58	0,13	0,07	0,48	0,34	3,55	99,49
26.	718/4301	21612	18,21	0,09	1,88	20,13	50,64	0,06	1,34	2,93	0,15	0,04	0,34	0,45	3,26	99,52
27.	718/4340	21613	20,28	0,08	1,98	32,06	38,57	0,06	1,21	1,17	0,20	0,11	0,50	0,41	2,72	99,35
28.	718/4349	21614	19,39	0,10	2,15	24,74	44,53	0,06	1,42	2,36	0,21	0,09	0,47	0,29	3,55	99,36
Среднее			18,61	0,08	1,85	23,59	46,76	0,07	1,35	1,95	0,15	0,07	0,39	0,32	4,31	99,48

Примечание: анализ проводился в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (Институт минералогии УрО РАН) по стандартной методике 163-Х.

При нанесении точек валового состава на фазовую диаграмму CaO-SiO₂-FeO видно, что сульфидсодержащие шлаки попадают в более низкотемпературную область, чем хромитсодержащие и формируют рой точек на изотерме 1200°, соответствующий близким содержаниям CaO (см. рис. 2.8). Состав хромитсодержащих образцов больше варьирует по содержаниям Ca.

Состав стекла хорошо согласуется с валовым составом. В валовой пробе хромитсодержащего шлака, помимо стекла, значительную часть составляют оливин, магнетит (и хромшпинелиды), в сульфидсодержащем это оливин, магнетит и вюстит. Благодаря этому точки валовых проб перемещаются ближе к вершине FeO на диаграмме (см. рис 2.8).

Валовый состав, а также состав стекла погребальных шлаков значительно отличается от металлургических [Artemyev et al., 2018]. Так как в протолите этих образцов отсутствует

рудная составляющая, в их составе содержится намного меньше Fe и Cu. Погребальные шлаки представляют собой пористые блоки и являются продуктами переплавления кислых пород (песков). Из-за такого состава протолита в них содержится большее количество SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O (см. рис 2.8). Следует отметить, что археологические памятники с погребальными шлаками весьма редки.

Содержание рассеянных элементов в шлаках двух типов также различается по нескольким параметрам (рис 2.23). Содержание Cr в хромитсодержащей разновидности составляет 600-1200 ppm, V – 55-210 ppm, Ni – 170-860 ppm, As – 50-910 ppm. В сульфидсодержащих шлаках наблюдаются значительно меньшие значения и разброс этих металлов (ppm): Cr – 7-23, V – 13-28, Ni – 3-52, As – 0-18. Хромитсодержащие шлаки отличаются также повышенными содержаниями некоторых щелочных и редкоземельных металлов: Li, Sc и Rb. В них содержания достигают 24 ppm при содержаниях в сульфидсодержащих 0-3 ppm. В то же время, сульфидсодержащие разновидности содержат повышенные концентрации (ppm) Co – 300-550, Mo – 40-68, Se – 18-90. В хромитсодержащем типе концентрации этих элементов составляют (ppm): Co – 95-200, Mo – 3-26, Se – 1-20. Такие различия объясняются наличием в протолите минералов-концентраторов этих элементов: Ni, As содержатся в акцессорных рудных минералах ультрабазитов; Cr, V – в хромшпинелидах; Li, Sc, Rb концентрируются в стекле, которого больше в хромитсодержащих шлаках (см. табл. 2.2); Co, Mo и Se приурочены к сульфидам сульфидах (см. табл. 2.10).

Суммарное содержание РЗЭ в шлаках довольно велико: в хромитсодержащих оно варьирует в пределах 13-69 ppm (среднее значение 37 ppm), в сульфидсодержащих 48-71 ppm (среднее значение 64 ppm). Рудный протолит не мог содержать столь высокие концентрации. По данным Д.Е. Савельева суммарные содержания РЗЭ в ультрабазитовых массивах Урала значительно ниже и составляет 2-8 ppm [Савельев, 2012]. В сульфидных рудах суммарное содержание РЗЭ еще ниже, и составляет доли ppm [Римская-Корсакова, 2005]. Столь высокие значения РЗЭ в шлаках, не свойственные предполагаемому протолиту, можно объяснить участием в металлургическом процессе известковых и костных флюсов, которые являются концентраторами этих элементов, а также фосфора. Этим же фактом можно объяснить довольно высокие концентрации кальция.

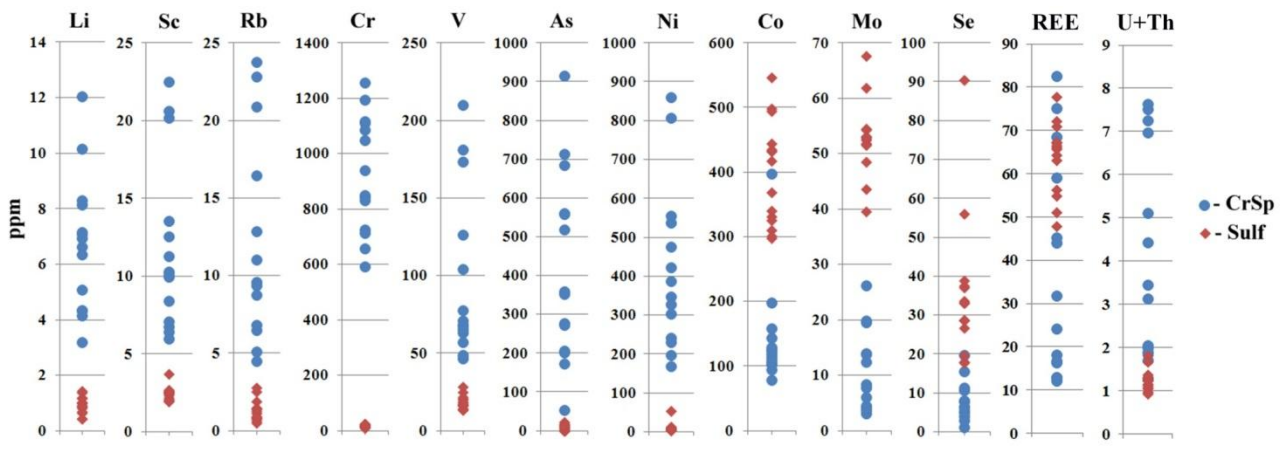


Рис. 2.23. Содержание некоторых элементов в металлургических шлаках поселения Каменный Амбар. Обозначения: CrSp – хромитсодержащие, Sulf – сульфидсодержащие.

Глава 3. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛИВИНА ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Оливин является порообразующим минералом обоих выделенных типов шлаков. Для выявления черт сходства и различия между ними было проведено детальное исследование, направленное на изучение зональности кристаллов оливина, распределения в них макрокомпонентов и элементов-примесей. Использовались образцы с поселений Каменный Амбар, Сарым-Саклы и Устье. Образцы, для которых проведено геохимическое картирование методом LA-ICP-MS, отобраны на поселении Каменный Амбар, однако минералогическое и петрографическое сходство хромитсодержащих шлаков разных поселений синташтинского культурно-исторического этапа бронзового века позволяют предположить, что и на других объектах будут проявляться аналогичные закономерности.

3.1. Химическая зональность оливина

Картирование относительно крупных (0.4–0.6 мм) кристаллов оливина позволило выявить элементы-примеси, приуроченные к разным зонам кристаллов и стеклу шлака (рис. 3.1). Помимо основных компонентов Si, Fe и Mg, значительную роль в составе занимают элементы-макропримеси Ca, Ni, Co, Cr и Mn. Их распределение демонстрирует ярко выраженную зональность.

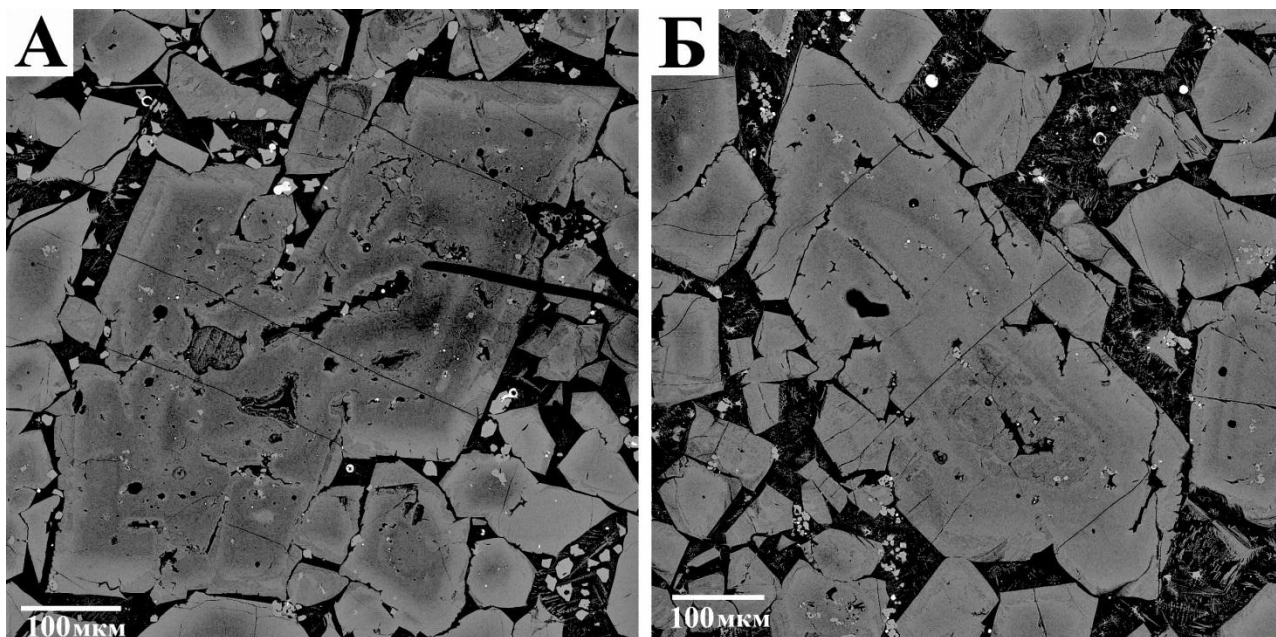


Рис. 3.1. Зональные кристаллы оливина в хромитсодержащих шлаках поселения Каменный Амбар. Фото в отраженных электронах.

Железо. Зональность оливина по минералообразующим элементам – железу и магнию - хорошо выявляется с помощью СЭМ (рис. 3.2). В центральной зоне кристаллов поселения Каменный Амбар содержание FeO находится в пределах 56–63.5 мас. %, в промежуточной зоне, светлой в отраженных электронах, соответствует 63–65 мас. %, в кайме 65–70 мас. %. В другом образце в центральных частях содержания магния достигают значений, позволяющих номинально отнести оливин к форстериту и соответственно содержания FeO падают до 40–42 мас. %, а в кайме – до 44–56 %. На поселении Сарым-Саклы в центральной зоне кристалла содержание FeO составляет 35–45 мас. %, в кайме 55–60 мас. %. На поселении Устье светлая и тёмная в BSE зоны не сильно отличаются по содержанию FeO, которое соответствует 59–64 мас. %.

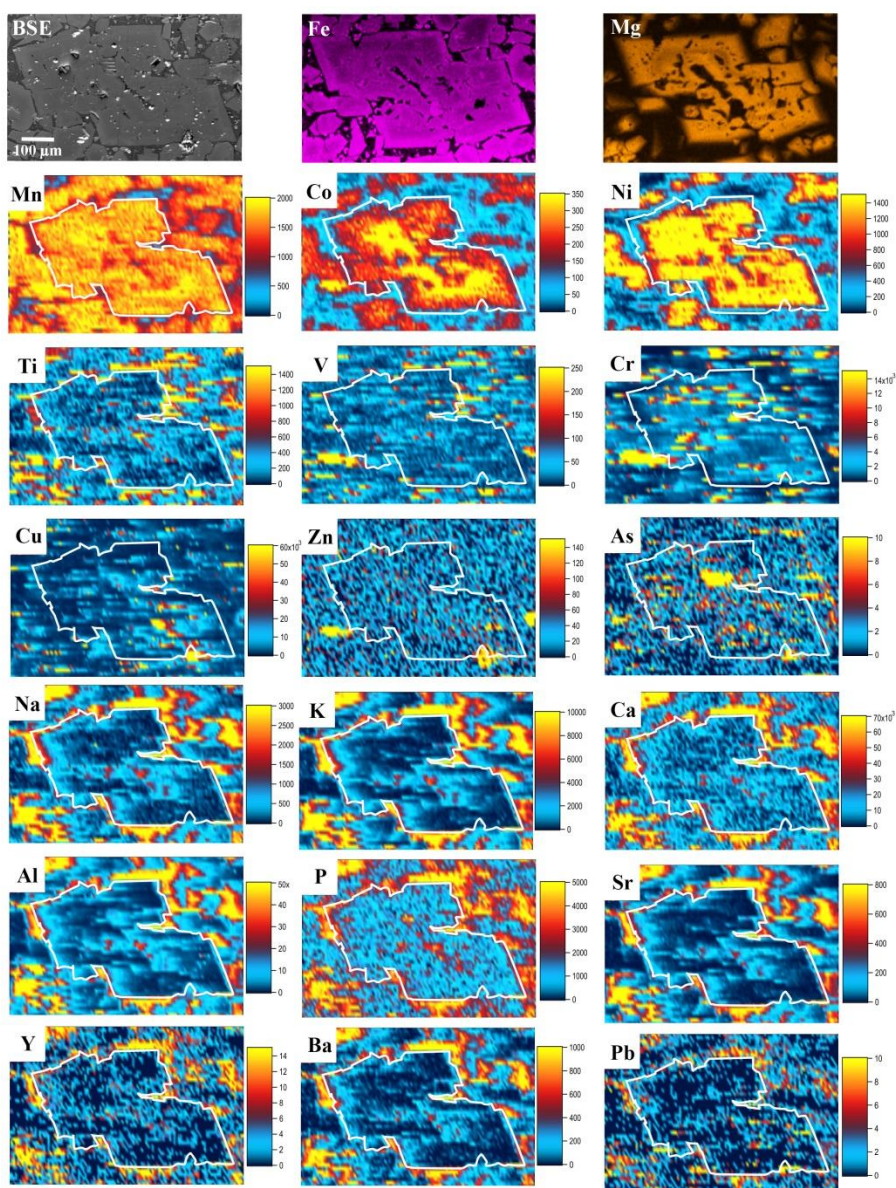


Рис. 3.2. Фрагмент металлургического шлака с зональным кристаллом оливина и стеклом и геохимические карты (изображение в отраженных электронах) распределения некоторых элементов (Fe, Mg – СЭМ; остальные LA-ICP-MS, значения приведены в ppm.

Магний. По данным СЭМ в центральной зоне кристалла оливина с поселения Каменный Амбар содержание MgO соответствует 12 мас. %, в промежуточной зоне, светлой в BSE, соответствует содержанию MgO 6 мас. %, 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 светлая и тёмная в BSE зоны не отличаются по содержанию MgO, которое соответствует 4–7 мас. %.

Никель. По характеру распределения Ni и Co полностью идентичны Mg. 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 и его значения не превышают 50 ppm. По результатам точечных анализов, содержания в центральной части зёрен одного образца варьируют в пределах 400–1600 ppm (обр. 718-4027), в другом 750–2600 ppm (обр. 3214-718) (табл. 3.1). Для поселения Устье содержания варьируют в пределах 150–1100 ppm, Сарым-Саклы – 150–1400 ppm.

Кобальт из элементов-примесей проявляет наиболее чёткую зональность. На карте распределения (см. рис. 3.2) видно, что локально 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 в 100–300 ppm. Для образцов Устья и Сарым-Саклы значения также 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.

Хром. Металлургические шлаки поселений Каменный Амбар и Сарым-Саклы показывают высокие содержания Cr, которые иногда достигают аномальных значений в 0.8–1.4 мас. %. Это значительно превышает таковые в природных оливинах ультрабазитов, которые чаще находятся в пределах первых ppm – первых десятков ppm. Однако по геохимическим картам видно, что распределение Cr пятнистое и связано с новообразованными микровключениями магнетита и реликтами хромшпинелидов. 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 содержания Cr соответствуют природным аналогам и находятся в пределах 20–200 ppm.

Марганец. По геохимическим картам 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.

Таблица 3.1

Элементы-примеси в оливинах металлургических шлаков с поселений бронзового века

№ обр.	Данные LA-ICP-MS, ppm												
	N	Co	Ni	Cr	Mn	Ti	V	Cu	As	Zn	Sb	Sn	P
3214-718	11	<u>104-199</u> 156	<u>752-2675</u> 1689	<u>354-9900</u> 2905	<u>764-975</u> 872	<u>21-150</u> 59	<u>7.8-33</u> 15	<u>1500-3330</u> 2125	<u>10-44</u> 27	<u>11-16</u> 13	<u>0.15-0.6</u> 0.32	<u>0.8-1.5</u> 1.1	<u>519-1128</u> 744
718-4027	29	<u>101-319</u> 255	<u>211-1640</u> 870	<u>177-4800</u> 1397	<u>839-1411</u> 1253	<u>28-840</u> 131	<u>4.6-106</u> 15.6	<u>886-9900</u> 2968	<u>1-94</u> 26	<u>24-36</u> 28	<u>0-1.1</u> 0.23	<u>0.7-3.5</u> 1.2	<u>190-511</u> 309
161y-10656	10	<u>71-279</u> 170	<u>143-1114</u> 465	<u>18-308</u> 108	<u>2200-3733</u> 3071	<u>136-1920</u> 669	<u>11-76</u> 36	<u>607-4800</u> 2784	<u>14-8130</u> 1534	<u>135-192</u> 161	<u>0.1-9.7</u> 3.1	<u>0.5-4.8</u> 1.6	<u>234-1433</u> 771
w641-10-23	28	<u>61-318</u> 152	<u>71-1384</u> 395	<u>719-7900</u> 2144	<u>591-805</u> 676	<u>76-1320</u> 313	<u>25-172</u> 57	<u>122-5400</u> 1358	<u>8-280</u> 74	<u>25-60</u> 36	<u>0.05-2.6</u> 0.3	<u>0.6-2.1</u> 1	<u>64-143</u> 94

Примечание: анализы выполнены на масс-спектрометре Agilent 7700x с лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (аналитик Д. А. Артемьев). Образец 3214-718 и 718-4027 – поселение Каменный Амбар, 161y-10656 – поселение Устье, w641-10-23 – поселение Сарым-Саклы; N – количество анализов, прочерк – не обнаружено.

Точечные анализы показывают характерные содержания Mn для Каменного Амбара 800–4000 ppm, Сарым–Саклы 600–800 ppm, Устье 2000–4000 ppm.

Медь в основном приурочена к расплавленным включениям и микровключениям металла в стекле и зёрнах оливина. 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 в составе минерала, но и захватом мелких расплавленных включений металла зерном оливина при кристаллизации.

Распределение **цинка** в шлаках одинаково в зёрнах оливина и стекле, повышенные содержания связаны с хромшпинелидами и включениями меди, где иногда превышают 200 ppm. Содержание Zn в оливинах поселений Каменный Амбар и Сарым-Саклы по результатам точечных анализов соответствует природным аналогам и колеблется в пределах 10–40 ppm. При этом на поселении Устье значения цинка намного выше и находятся в пределах 150–350 ppm (см. табл. 3.1).

Мышьяк в небольших количествах характерен преимущественно для зёрен оливина, где распределён в виде отдельных пятен и входит в состав металлических включений. Его содержание в образцах из Каменного Амбара лежит в пределах 1–90 ppm. Для Сарым-Саклы значения лежат в границах 10–200 ppm. На поселении Устье также фиксируются значительные содержания As, варьирующие в широких пределах 300–8500 ppm (см. табл. 3.1), что даже при разбросе значений, отличает его от других поселений.

Высокие содержания **титана** в пределах 1000–1500 ppm приурочены к стеклу. В оливинах зональность распределения элемента нечёткая: варьирует от 200–400 ppm в обогащённых зонах и 10–100 ppm в более бедных, более высокие содержания приурочены к микровключениям стекла, и на картах отображены в виде пятен. По результатам точечных анализов, которые также могли включать и попадавшие микровключения стекла, содержание Ti в оливинах Каменного Амбара в среднем колеблется в пределах 20–200 ppm, с отдельными выбросами до 800 ppm. В образцах из Сарым-Саклы значения лежат в пределах 80–500 ppm, на поселение Устье – 150–400 ppm.

Ванадий распространён неравномерно и приурочен к включениям новообразованного магнетита в стекле, где его абсолютные содержания составляют 150–300 ppm. В оливинах из различных поселений содержания V варьируют в пределах 5–170 ppm, где максимальные значения соответствуют микровключениям захваченного магнетита. **Скандий** содержится преимущественно в стекле со значениями 20–40 ppm, в оливинах – 7–15 ppm.

Содержания **олова** и **сурьмы** в оливинах и в 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. **Свинец** приурочен, главным образом, к стеклу, где его концентрации находятся в пределах 8–12 ppm, а в оливинах – не превышает первых ppm.

Фосфор в оливинах распространён равномерно в пределах 200–1000 ppm, за исключением шлаков поселения Устье (60–140 ppm), но основная часть фосфора содержится в стекле, где его концентрации превышают 0.3 %.

Литий, натрий, калий и **рубидий** в повышенных количествах содержатся лишь в стекле, где их концентрации по данным картирования 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.

Кальций, стронций и **барий** также являются в основном компонентами стекла в шлаках с содержаниями, превышающими 7.0, 0.1 и 0.1 % соответственно. В оливинах содержания данных компонентов на порядок меньше и, скорее всего, связаны с захваченными микровключениями стекла.

Повышенные концентрации **Al, Ga, In, Tl, Zr, Nb** и **U** также приурочены к стеклу, где их содержания, по сравнению с оливинами, увеличены в 4–10 раз. **Ta, Hf, Cd, Bi** практически не встречаются в шлаках – их концентрации по данным картирования и LA-ICP-MS анализов не превышает десятых и сотых долей ppm.

Иттрий и **РЗЭ**. Содержание РЗЭ по данным точечных LA-ICP-MS анализов весьма высоко, а по данным геохимического картирования отмечается их неравномерное распределение, что говорит о захвате растущим кристаллом включений расплава. РЗЭ в основном приурочены к стеклу, где их содержание в 4–5 раз выше, чем в оливине.

Концентрации РЗЭ в оливинах металлургических шлаков на порядок выше и достигает нескольких десятков ppm, чем в таковых из ультрабазитов Урала, где содержания РЗЭ находятся ниже предела обнаружения, который для метода LA-ICP-MS варьирует в пределах 0.7–5 ppb для разных элементов. Особенно высокие содержания зафиксированы в образцах из поселения Устье. Как видно на графиках распределения РЗЭ, нормированных к хондриту (рис. 3.3) большинство анализов демонстрируют нормальное распределение, часто проявлены отрицательные и положительные аномалии, особенно в образцах поселений Каменный Амбар и Сарым-Саклы. Более интересная ситуация связана с оливинами поселения Устье, которые демонстрируют нормальное распределение с ярко выраженной отрицательной аномалией Се.

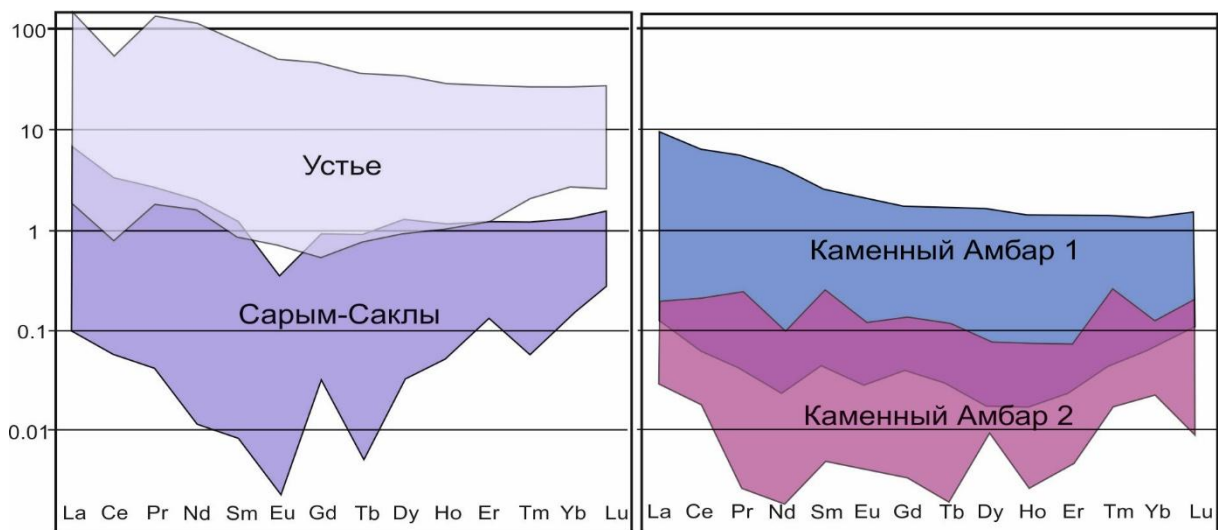


Рис. 3.3. Графики распределения РЗЭ в оливинах древних металлургических шлаков, нормированных к хондриту.

Оливины хромитсодержащих металлургических шлаков бронзового века по результатам LA-ICP-MS анализа показали значительные различия в составе и содержаниях примесей, по сравнению с природными аналогами. В целом, содержания многих элементов-примесей в оливинах металлургических шлаков значительно выше, чем в кристаллах из ультрабазитов, за исключением Ni, что является результатом кристаллизации минерала из обогащённого металлами и флюсами расплава. При этом характер зональности и распределения многих элементов в минерале в целом соответствует природным аналогам и, вероятно, определяется в большей мере кристаллохимическими факторами.

В распределении элементов наблюдаются определенные закономерности. В изученных оливинах реализуется типичная обратная зависимость между Mg и Fe [Минералы..., 1972]. Распределение примесей демонстрирует ярко выраженную зональность, коррелирующую с чисто фаялитовой и фаялит-форстеритовой фазами. Так, в железистых зонах концентрация Mn выше, чем в более магнезиальных, однако на границе фаялитовой каймы – стекло содержание марганца незначительно снижается. Повышенные концентрации Cr в оливине могут быть объяснены отклонением условий кристаллизации от равновесных при низких давлениях, в частности явлениями переохлаждения расплава [Fodor, Keil, 1976].

Среди элементов-примесей наиболее чёткую зональность проявляют Ni и Co. Содержания Ni в большинстве природных оливинов из ультрабазитов Урала выше, чем таковые в шлаках (рис. 3.4), что говорит о его частичной задержке в расплаве. По характеру распределения Ni полностью идентичен Mg. Подобная зональность по Ni проявлена и в природных оливинах вулканитов [Ланда и др. 1978] и кимберлитов [Соболев и др., 2015]. В оливинах ультрабазитовых массивов содержание NiO варьирует в пределах 0.3–0.6 % [Минералы..., 1972], в магнезиальных оливинах кимберлитов достигает 0.4 %.

В оливинах кимберлитовых трубок отмечается чёткая зональность по Ti (Соболев и др., 2015), в шлаках этого не наблюдается из-за концентрации элемента в стекле, возможно, это связано с низкими температурами и атмосферным давлением.

Оливины поселения Устье демонстрируют повышенные содержания Zn, As и Sb, по сравнению с образцами других поселений. Эти различия в составе минерала указывают на использование в поселении Устье иного типа руды, чем на поселениях Сарым-Саклы и Каменный Амбар, вероятно, связанного с разработкой зоны окисления полиметаллической рудной ассоциации. Также этот вывод подтверждается исследованиями расплавных включений в шлаках.

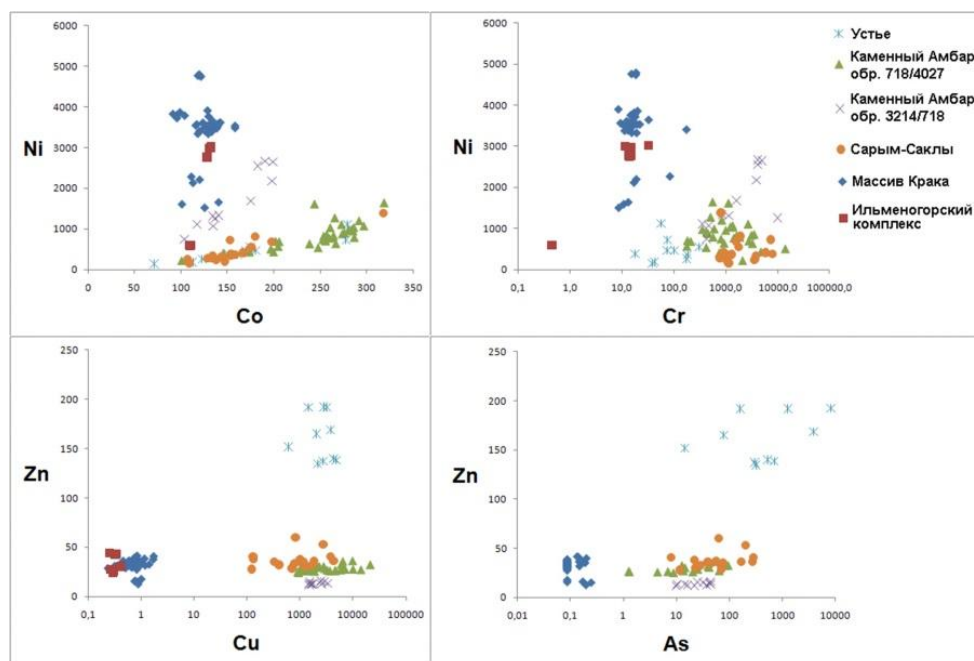


Рис. 3.4. Бинарные диаграммы, характеризующие соотношения некоторых элементов в оливинах металлургических шлаков поселений бронзового века и ультрабазитов Урала.

Оливины, кристаллизующиеся из природных расплавов, концентрируют в себе крайне низкое количество редкоземельных элементов. По данным нейтронно-активационного, ионно-микронного, ИСП-МС и других прецизионных анализов количество РЗЭ в оливинах ультрабазитов зачастую приближается к хондриту C1, где составляет 2.6 г/т. При этом относительно хондрита могут изменяться соотношение легких и тяжелых РЗЭ. Отмечена связь между высоким содержанием Са и РЗЭ в оливинах [Леснов, 2000]. РЗЭ в небольших количествах отмечаются в оливинах кимберлитов [Минералы..., 1972].

По данным точечного ЛА-ИСП-МС анализа в оливинах шлаков РЗЭ распространены весьма неравномерно. Так, суммарное содержание РЗЭ для оливинов в металлургических шлаках бронзового века составляет (г/т): на поселении Каменный Амбар 0,1-4, Устье 4.5-253, Сарым-Саклы 0.3-8. Неравномерное распределение объясняется особенностью анализа, при точечном опробовании различных зон кристалла в кратер анализа могут попадать

микрочастицы стекла, захваченного при кристаллизации. Сверхвысокие содержания РЗЭ в оливинах шлаков поселения Устье объясняется активным использованием при плавке карбонатных (известняки) и фосфатных (кости животных) флюсов, о чём также говорят повышенные содержания Са и Р. Отрицательная аномалия Се чаще всего объясняется влиянием морской воды при формировании пород [Балашов, 1976]. Наличие подобных аномалий распределения РЗЭ в образцах из поселения Устья, может свидетельствовать об использовании в качестве флюса, понижающего температуру плавления, морских известняков, широко распространённых в районе.

Отрицательные аномалии Се и Eu связывают с их повышенной растворимостью в гипергенных растворах, по сравнению с другими редкоземельными элементами [Пилюгин, 2012], что весьма логично, если учесть, что для производства металла на поселениях бронзового века использовались преимущественно руды верхних горизонтов зоны окисления месторождений.

3.2. Особенности структуры оливинов по данным рамановской спектроскопии и дифракции отраженных электронов (EBSD)

Для определения механизма концентрации элементов в различных зонах кристаллов оливина и выявления структурных дефектов были применены методы рамановской спектроскопии и дифракции отраженных электронов. Рамановская спектроскопия позволяет выявить зависимость особенностей колебания связей структурных группировок минерала в зависимости от состава различных зон кристалла минерала. При помощи дифракции отраженных электронов можно оценить степень структурного совершенства минерала. Для исследований были выбраны крупные зональные кристаллы оливина из хромитсодержащих шлаков поселений Каменный Амбар и Устье.

Для установления связи химического состава оливина с параметрами спектра рамановского рассеяния вначале зональный кристалл (рис. 3.5) был проанализирован при помощи микронзондового анализа (табл. 3.2). Затем в этих же точках снимались рамановские спектры (табл. 3.3). Таким образом, удалось точно зафиксировать уширение и смещение линий спектра минерала в зависимости от соотношения двухвалентных катионов Fe, Mg, Ca, Mn. Рамановский спектр снимается с точки около 1 мкм, что позволило охарактеризовать даже маломощные зоны кристалла.

Рамановский спектр оливина изучен довольно хорошо, представлен во многих публикациях [Chopelas, 1991; Database...]. В минерале реализуется 81 колебательная мода, 36 из которых являются раман-активными [Scheeres, 2005]. Линии в спектре рамановского рассеяния оливина в диапазоне 800 – 1100 см⁻¹ характеризуют валентные колебания в

тетраэдре SiO_4 , самым интенсивными из которых являются моды около 815 (A_g) и 840 (B_g) cm^{-1} , которые в свою очередь, являются смешанным симметричным и несимметричным колебанием SiO_4 ($\nu_1+\nu_3$). Диапазон 400 – 800 cm^{-1} в основном содержит деформационные колебания SiO_4 . Линии ниже 400 cm^{-1} характеризует колебания решетки [Scheeres 2005]. Полное колебательное представление оливина выглядит следующим образом: $\Gamma=11A_g+11B_1g+7B_2g+7B_g+10A_u+9B_1u+13B_2u+13B_3u$ (где индекс u – соответствует ИК-активным колебаниям, g – раман активным колебаниям) [Kolesov et al., 1996]. Для крайних членов ряда – фаялита и форстерита – положения колебательных мод в спектре рамановского рассеяния несколько отличны [см. например Kolesov et al., 1996].

Для диапазона до 350 cm^{-1} характерны решеточные колебания оливина. Мода порядка 416 в форстерите и 370 cm^{-1} в фаялите характеризуют несимметричное деформационное колебание SiO_4 (ν_4). Диапазон 500 – 650 cm^{-1} характеризуют симметричные деформационные колебания тетраэдра SiO_4 (ν_4), а мода около 824 в форстерите и около 815 в фаялите соответствует симметричному валентному колебания тетраэдра SiO_4 (ν_1). Наконец, диапазон порядка 830 – 1000 cm^{-1} отвечает несимметричным валентным колебаниям SiO_4 (ν_1) [Kolesov et al., 1996].

В кристалле (обр. 3260г/718, поселение Каменный Амбар) достаточно значимо меняются положение и ширина самых интенсивных линий около 815 (A_g) и 840 (B_g) cm^{-1} связанных с модами $\nu_1+\nu_3$ (SiO_4).

Таблица 3.2

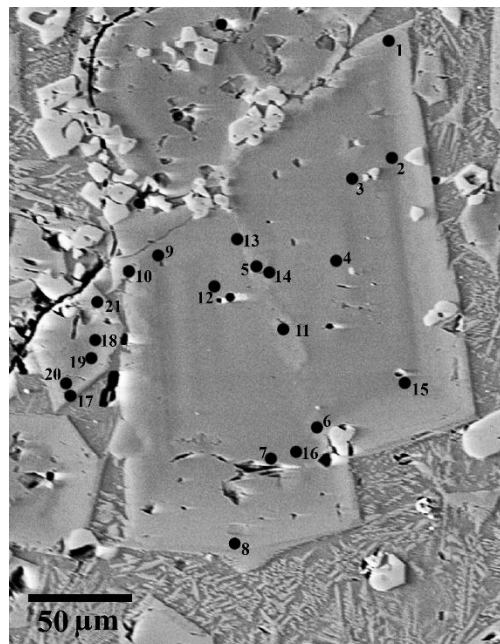
Состав оливинов металлургических шлаков поселения Каменный Амбар (обр. 3260г/718), мас. %

№ точки	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	MnO	NiO	CoO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₂	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	30.48	59.43	5.07	3.81	1.03	–	–	–	0.04	0.06	0.02	0.07	–	0.04	0.02	0.02	–	100.08	(Fe _{0.80} Mg _{0.12} Ca _{0.07} Mn _{0.01}) _{1.01} Si _{0.99} O ₄
2	34.81	39.90	23.87	0.74	0.72	0.01	–	0.02	0.04	0.06	–	0.09	0.01	0.04	0.01	–	–	100.33	(Fe _{0.54} Mg _{0.58} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.15} SiO ₄
3	34.27	41.28	23.28	0.31	0.41	0.02	–	0.02	–	0.14	0.03	0.23	–	0.07	–	–	–	100.06	(Fe _{0.56} Mg _{0.57} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.14} Si _{0.99} O ₄
4	33.39	47.36	18.64	0.14	0.21	0.15	0.01	0.03	–	0.09	–	0.19	–	0.03	–	–	0.05	100.30	(Fe _{0.64} Mg _{0.46}) _{1.1} Si _{0.99} O ₄
5	32.42	51.13	13.61	1.82	0.85	0.08	0.01	–	0.14	0.08	0.04	0.08	0.01	0.07	0.01	0.02	–	100.36	(Fe _{0.69} Mg _{0.33} Ca _{0.03} Mn _{0.01}) _{1.07} Si _{0.99} O ₄
6	33.42	45.36	18.52	1.11	0.77	0.10	0.13	–	–	0.01	–	0.04	–	0.09	0.01	–	–	99.56	(Fe _{0.61} Mg _{0.45} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{1.1} SiO ₄
7	34.70	40.57	23.59	0.82	0.68	0.02	–	–	0.04	0.02	0.01	0.06	–	0.06	–	–	0.01	100.58	(Fe _{0.55} Mg _{0.58} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.15} Si _{0.99} O ₄
8	30.29	59.26	5.54	3.40	1.00	0.01	–	–	–	0.02	–	–	0.01	0.02	–	0.01	0.01	99.58	(Fe _{0.80} Mg _{0.14} Ca _{0.06} Mn _{0.01}) _{1.01} Si _{0.99} O ₄
9	33.15	44.83	20.27	0.77	0.68	–	–	–	0.06	0.11	0.04	0.07	–	0.06	–	0.02	0.01	100.08	(Fe _{0.61} Mg _{0.50} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.12} Si _{0.98} O ₄
10	30.95	58.02	4.98	4.29	0.95	–	–	0.04	0.10	0.10	0.04	–	–	0.33	0.06	0.11	–	99.96	(Fe _{0.78} Mg _{0.12} Ca _{0.07} Mn _{0.01}) _{0.99} Si _{1.00} O ₄
11	32.04	51.17	12.42	3.30	0.75	0.02	–	–	–	0.09	–	0.07	–	0.18	0.02	0.04	–	100.09	(Fe _{0.69} Mg _{0.30} Ca _{0.06} Mn _{0.01}) _{1.06} Si _{0.99} O ₄
12	34.05	41.40	23.62	0.33	0.41	0.04	0.01	0.09	–	0.11	0.04	0.28	–	0.12	0.01	0.02	–	100.52	(Fe _{0.56} Mg _{0.58} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.15} Si _{0.98} O ₄
13	33.79	43.88	20.93	0.69	0.61	0.06	0.03	–	–	–	0.02	0.20	0.02	0.07	–	0.01	–	100.31	(Fe _{0.59} Mg _{0.51} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.13} Si _{0.99} O ₄
14	32.11	51.07	13.02	2.10	0.79	0.01	0.03	–	0.03	0.01	–	0.03	–	0.18	0.04	0.04	–	99.47	(Fe _{0.69} Mg _{0.32} Ca _{0.04} Mn _{0.01}) _{1.06} Si _{0.99} O ₄
15	34.42	40.92	22.74	1.03	0.66	0.03	0.04	–	–	0.01	–	0.10	0.02	0.05	0.01	0.01	–	100.04	(Fe _{0.55} Mg _{0.56} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{1.14} Si _{0.99} O ₄
16	34.35	40.25	23.61	0.74	0.62	0.04	0.09	–	–	0.05	0.04	0.04	–	0.08	–	0.02	0.04	99.98	(Fe _{0.54} Mg _{0.58} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.14} Si _{0.99} O ₄
17	30.25	58.96	3.66	5.74	0.99	–	–	–	0.06	0.11	0.03	0.04	–	0.06	0.02	0.03	0.01	99.96	(Fe _{0.80} Mg _{0.09} Ca _{0.10} Mn _{0.01})Si _{0.99} O ₄
18	32.60	48.57	15.98	1.30	0.78	0.02	–	0.02	–	0.02	0.05	0.02	–	0.04	0.03	–	–	99.43	(Fe _{0.66} Mg _{0.39} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{1.08} Si _{0.99} O ₄
19	33.97	42.70	21.64	0.84	0.67	0.07	–	0.09	–	0.22	–	0.01	0.01	0.10	–	0.01	–	100.34	(Fe _{0.58} Mg _{0.53} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.13} (Si _{0.99} P _{0.01})O ₄
20	30.08	59.29	3.89	5.10	1.04	–	–	0.05	0.04	0.17	–	–	–	–	0.03	0.01	0.02	99.72	(Fe _{0.80} Mg _{0.10} Ca _{0.09} Mn _{0.01})Si _{0.99} O ₄
21	30.99	57.59	2.63	7.40	0.97	–	–	0.03	–	0.25	0.02	0.03	–	0.10	0.11	0.04	0.02	100.19	(Fe _{0.78} Mg _{0.06} Ca _{0.13} Mn _{0.01}) _{0.98} (Si _{1.00} P _{0.01}) _{1.01} O ₄

Примечание: состав оливинов установлен на электронно-зондовом микроанализаторе CamecaSX 100 в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик Михеева А.В.

Положение и ширина основных полос КР спектров зонального оливина в точках, опробования микрозондом (см. табл 3.2).

№	Fe, apfu	Mg, apfu	Положение Ag $[v_1+v_3]$ см^{-1}	Ширина Ag $[v_1+v_3]$ см^{-1}	Положение Bg $[v_1(+v_3)]$ см^{-1}	Ширина Bg $[v_1(+v_3)]$ см^{-1}	Z ср
1	0.80	0.12	817.4	18.9	846.0	25.7	17.76
2	0.54	0.58	819.5	14.7	848.1	19.7	15.33
3	0.56	0.57	820.1	14.4	848.3	19.8	15.41
4	0.64	0.46	819.3	14.0	847.2	20.6	16.11
5	0.69	0.33	816.5	14.9	844.7	23.0	16.75
6	0.61	0.45	818.4	14.7	846.9	21.4	15.92
7	0.55	0.58	819.0	14.8	847.3	20.5	15.43
8	0.80	0.14	815.9	20.1	844.9	27.3	17.61
9	0.61	0.50	820.0	14.8	848.1	19.3	15.88
10	0.78	0.12	815.9	20.1	843.3	25.1	17.62
11	0.69	0.30	818.5	15.0	846.4	20.1	16.74
12	0.56	0.58	820.1	14.5	848.4	19.0	15.50
13	0.59	0.51	818.8	15.6	846.9	20.0	15.78
14	0.69	0.32	817.5	15.3	845.4	21.5	16.62
15	0.55	0.56	819.5	14.9	847.8	18.8	15.43
16	0.54	0.58	819.6	15.0	847.8	19.4	15.33
17	0.80	0.09	812.7	16.4	839.3	25.9	17.80
18	0.66	0.39	819.3	14.6	847.6	18.7	16.27
19	0.58	0.53	818.7	14.2	846.6	18.7	15.67
20	0.80	0.10	813.3	16.2	840.1	24.6	17.79
21	0.78	0.06	815.9	15.6	842.5	20.8	17.78



Примечание: анализ проводился на спектрометре LabRamHR 800 Evolution (ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург), аналитик Панкрушина Е.А.

Рис. 3.5. Зерно зонального оливина поселения Каменный Амбар (обр. 3260г/718). Изображение в отраженных электронах.

Выделено как минимум 2 зоны, в которых положение центра линии и ее ширина варьирует в диапазоне (положение линии (ширина): 812 – 820 (14 – 20) см^{-1} и 839 – 848 (19 – 27) см^{-1} соответственно. Таким образом, наблюдается связь между положением (шириной) линий в около 815 и 840 см^{-1} и содержанием Fe (Mg) (рис. 3.6). Такие сдвиги и уширения связаны с вариациями состава формульных элементов Fe и Mg с отличающимися ионными радиусами.

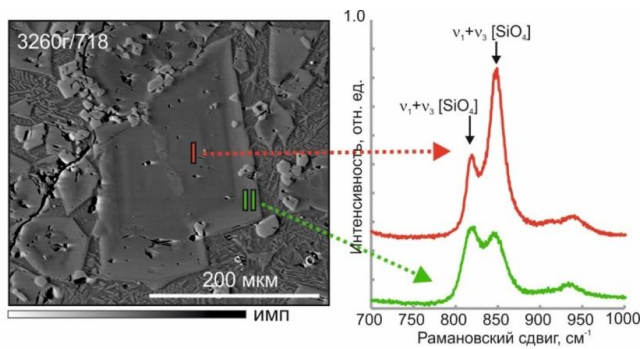
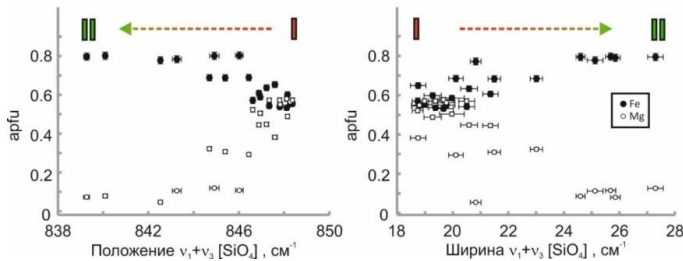


Рис. 3.6. Зональный кристалл оливина. Поселение Каменный Амбар, обр. 3260г/718. Изображение в отраженных электронах (а) и рамановские спектры в зонах I и II (б). Зависимость положения и ширины линии около 840 см^{-1} в рамановском спектре оливина пробы 3260г/718 от содержания в ней Fe (Mg) (арфу).



Карта распределения спектральных параметров колебательной моды около 815 см^{-1} кристалла оливина (обр. 161y-10864, поселение Устье) демонстрирует изменение структуры минерала от центра к кайме (рис. 3.7). Выделяется минимум 3 зоны: I – кристаллический оливин с положением моды $\sim 816\text{ см}^{-1}$ (максимальная интенсивность рамановской моды); II – менее упорядоченный с центром $\sim 818\text{ см}^{-1}$; III – «аморфный» (моды отсутствуют, что продемонстрировано на карте распределения интенсивности упомянутого выше колебания).

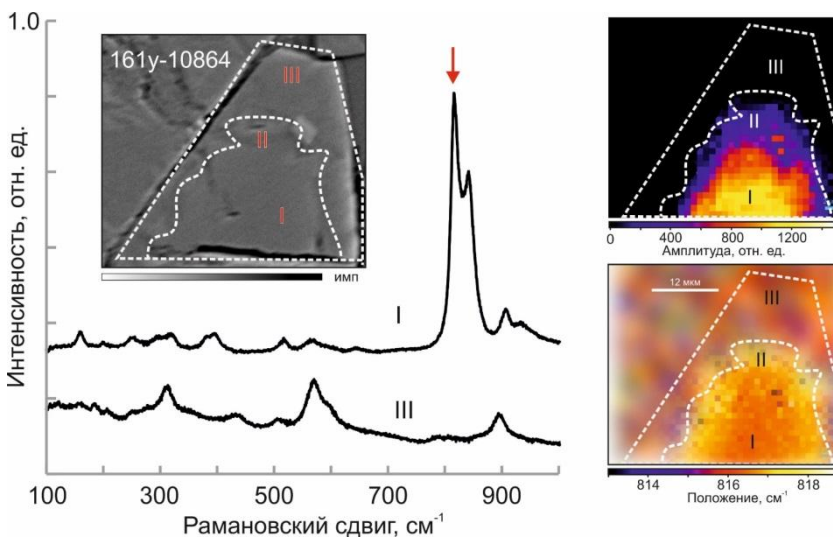


Рис. 3.7. Микрофотография – а; карты распределения спектральных параметров (амплитуды – б и положения – г) колебательной моды $\text{Ag} \sim 815\text{ см}^{-1}$; рамановские спектры в зонах I, III кристалла оливина, стрелкой обозначена мода $\text{Ag} \sim 815\text{ см}^{-1}$. Поселение Устье, обр. 161y-10864. Пунктиром выделены зоны.

Чтобы подтвердить изученный эффект, картирование проведено для зональных кристаллов из двух образцов с поселения Каменный Амбар.

В образце 3260г/718 колебательная мода $\sim 815\text{ см}^{-1}$ в центральной и частично периферической зоне характеризуется положением около 815 см^{-1} , значения распределены равномерно. Промежуточная зона характеризуется отсутствием данной моды (рис. 3.8). Ширина пика в центральной и периферической зонах стабильна и составляет около $10\text{-}15\text{ см}^{-1}$

¹. По мере приближения к промежуточной зоне ширина пика возрастает до 25 см^{-1} . В центре промежуточной зоны пик не фиксируется, и его ширина приравняется к нулю. Наибольшую интенсивность (2800-2400 имп.) данная колебательная мода проявляет в центральной части зерна с наибольшим содержанием форстеритового минала. По мере приближения к границам кристалла интенсивность плавно снижается, доходя до нуля в зоне «провала» промежуточной зоны. На периферии кристалла интенсивность составляет 500-1000 имп.

Для колебательной моды $\sim 840 \text{ см}^{-1}$, центральная зона характеризуется небольшой неравномерностью по положению моды, от 840 до 845 см^{-1} . В промежуточной зоне наблюдается отсутствие данной моды. В периферической зоне, где мода опять появляется, ее значения находятся в пределах 840 см^{-1} . Ширина пика в центральной и периферической частях постоянна и составляет порядка 35 см^{-1} . По мере приближения к промежуточной зоне ширина пика возрастает до 40 см^{-1} , затем фиксируется «провал» с отсутствием моды. Максимальная интенсивность 3000-2800 имп. характерна для центра кристалла. По мере удаления от центра интенсивность постепенно снижается до значений 400-600 и сходит к нулю в середине промежуточной зоны. В периферической зоне значения интенсивности составляют 600-1000 имп.

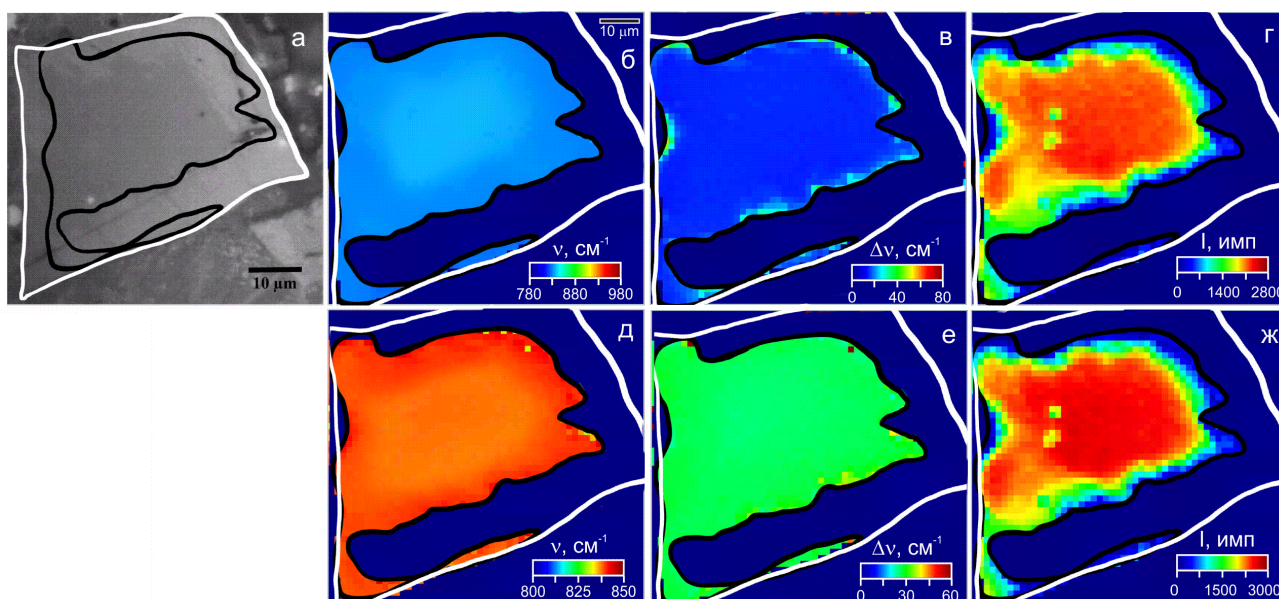


Рис. 3.8. Зональное зерно оливина обр.3260г/718: оптическое изображение (а), 2D карты распределения спектральных параметров рамановских мод оливина около 815 (б, в, г) и 840 (д, е, ж) см^{-1} (положения б, д; ширины в, е; интенсивности г, ж)

Для образца 4027/718 положение данной моды в центральной и промежуточной зоне практически идентично и составляет 846 см^{-1} . Амплитуда от центральной зоны к промежуточной меняется от 700 до 200 arbitrary units, ширина также варьирует

незначительно (от 20 до 23 см^{-1}). В периферической зоне данная колебательная мода отсутствует (рис. 3.9).

Несмотря на полученные рамановские характеристики периферической зоны кристалла оливина и их отличия от характерного спектра, нельзя сказать, что минерал в этой зоне является аморфным (или соответствует стеклу). В этой зоне наблюдаются значимые сдвиги и уширения линий рамановского спектра, это связано с ускорением остывания расплава и кристаллизации минерала. Благодаря этому минерал концентрирует неструктурные примеси и захватывает мельчайшие частицы стекла, нарушающие его кристаллическую структуру. Это хорошо видно на картах параметров рамановского рассеяния (см. рис. 3.9). Таким образом, кайма кристалла сложена фаялитом, при этом минерал имеет высокую степень дефектности структуры.

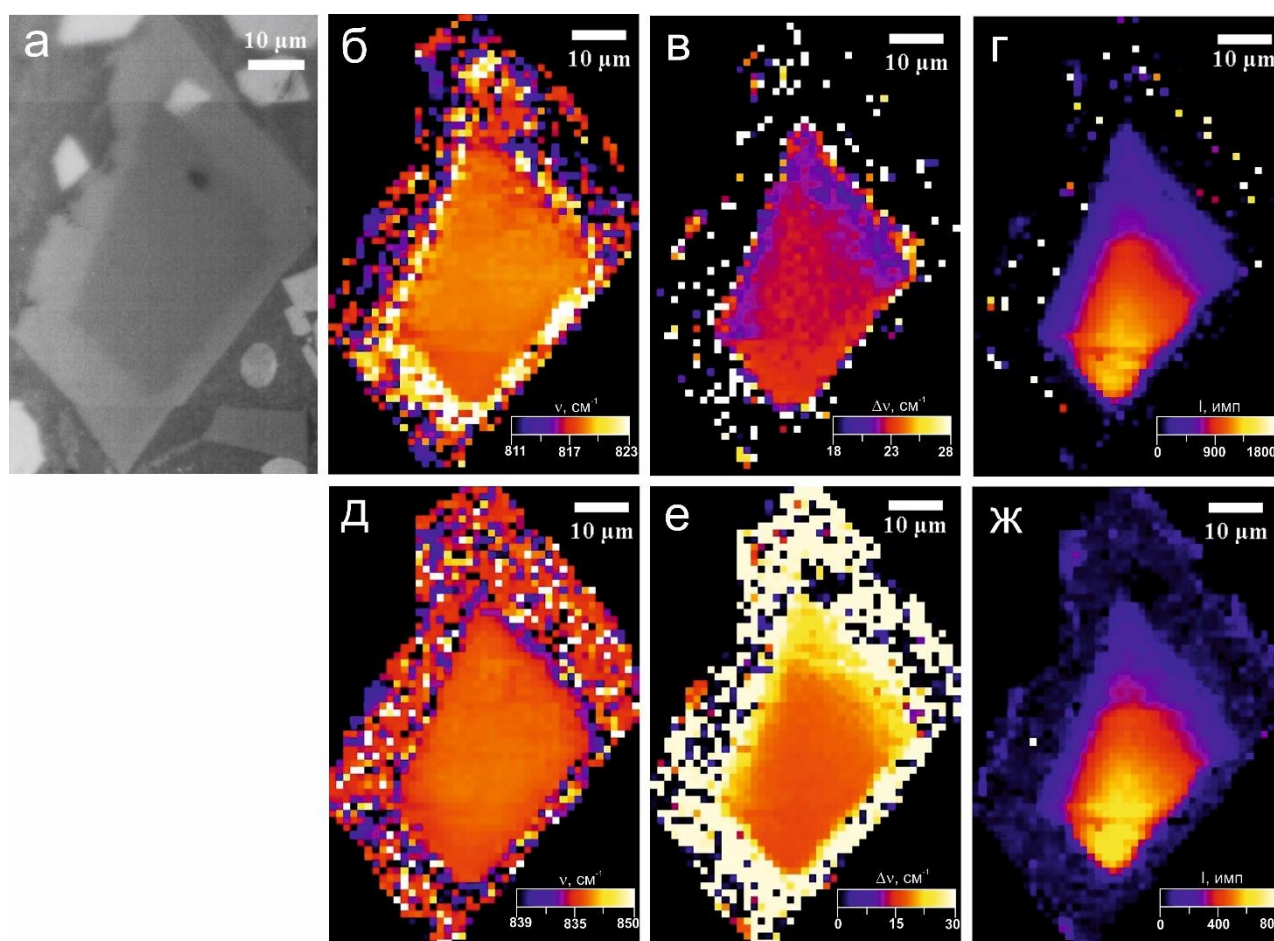


Рис. 3.9. Зональное зерно оливина 4027/718: оптическое изображение (а), 2D карты распределения спектральных параметров рамановских мод оливина около 815 (б, в, г) и 840 (д, е, ж) см^{-1} (положения б, д; ширины в, е; интенсивности г, ж)

Для выявления деформаций кристаллов и упорядоченности структуры, крупные кристаллы оливина из двух разновидностей шлаков были откартированы с помощью метода дифракции отраженных электронов (EBSD) (рис. 3. 10). Результаты картирования показали, что контраст полос Кикучи выше в центральной части кристаллов и значительно ниже – в

кайме, что, также как и характеристики рамановских спектров, указывает на большую дефектность структуры оливина в кайме, где происходит захват частиц стекла и появление неструктурных примесей. Причиной этого является быстрая кристаллизация минерала при остывании шлакового расплава.

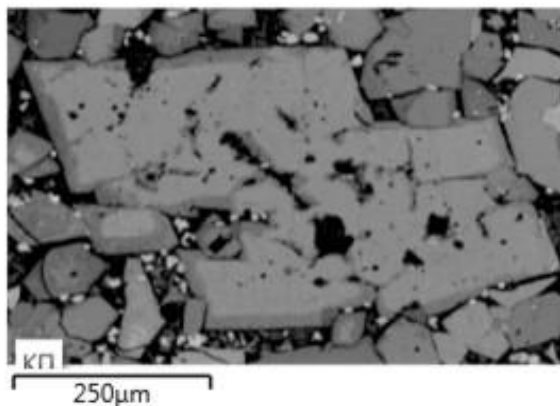


Рис. 3.10. Контраст полос Кикучи (дифракции отраженных электронов) в зональном кристалле оливина. Черное – аморфное стекло, мелкие светлые выделения – новообразованный магнетит.

3.3. Оценка температуры расплава и динамики ее изменений

Для установления температуры и особенностей кристаллизации металлургических шлаков бронзового века проведены эксперименты по их плавлению. Образцы предварительно были изучены с помощью оптического микроскопа. Для проведения экспериментальных плавок шлак был измельчен до фракции 0,4-1 мм. 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°C. В ходе исследовательской работы было проведено 2 эксперимента (табл. 3.4). Из полученных в результате экспериментов образцов были изготовлены аншлифы для изучения с помощью методов оптической и электронной микроскопии.

Таблица 3.4.

Эксперименты по плавлению металлургических шлаков с поселения Каменный Амбар.

№ эксп.	№ обр.	Интервал наблюдений	Темп. плавл	Условия остывания
1	2051-718 Хромитсодержащий	через 100°C	1250-1320°C	На открытом воздухе
2	3255-718 Хромитсодержащий	через 100°C	1250-1320°C	В печи
3	2036-718 Сульфидсодержащий	через 100°C	1250-1320°C	В печи
4	2036-718 Сульфидсодержащий	через 50°C	1285°C	В печи

После достижения плавления образцы остужали быстро на воздухе (эксперимент 1) или более медленно в печи (эксперименты 2-4, табл. 3.4).

В первом эксперименте (обр. 2051-718) плавление было достигнуто при температуре 1250-1350 °С. При остывании в условиях открытого воздуха (на алундовой подложке) образец активно растрескивался на куски размером 0,5-1 см.

Эксперименты плавления древних металлургических шлаков № 2 (обр. 3255-718) и 3 (обр. 2036-718) показали подобную температуру плавления, но в этом случае расплав медленно остывал в печи, в результате в тигле образовалась плотная масса.

Эксперимент № 4 (обр. 2036-718) проводился с тем же образцом, но более частыми интервалами наблюдений, что позволило более точно установить температуру плавления – 1285°С.

Таким образом, температура плавления хромитсодержащего и сульфидсодержащего шлаков оказалась сходной. Учитывая, что найденные образцы на поселениях бронзового века достигают 10 см и более, можно предположить, что древние металлурги также оставляли шлак в печи до полного остывания.

Тем не менее, к результатам этих экспериментов стоит относиться с большой осторожностью. Получая расплав мы лишь примерно можем оценить температурные интервалы, так как работа проводится со шлаком, а не протолитом, состоящем из рудного концентрата и флюсов. К тому же, большая часть меди и, возможно, других металлов в ходе металлургического процесса осаждается в виде слитков. Летучие компоненты, такие как сера, мышьяк и многие другие возгоняются. Также в металлургический шлак могут не переходить многие легкоплавкие компоненты флюсов и рудовмещающих пород, образуя текучие, побочные продукты металлургии (пористые разности), которые могут сплавляться с обмазкой печей. Костные флюсы при высоких температурах также будут выгорать. Таким образом, эксперименты по плавлению шлаков не могут полностью соответствовать древнему процессу плавки, а температура плавления может отличаться.

Оценить температуру начального расплава, а также динамику остывания, можно с помощью фазовых диаграмм состояния. Построения были выполнены на образцах поселения Каменный Амбар, как наиболее изученного. Исходя из минералого-геохимических данных, полученные результаты можно аппроксимировать и на другие объекты. На диаграмме MgO-SiO₂-FeO [Bowen, Shairer, 1935] валовый состав хромитсодержащих шлаков попадает в весьма высокотемпературную область 1300-1500°С (рис. 3.11), что объясняется высоким количеством стекла, и, соответственно повышенным содержанием SiO₂. Однако, использованная диаграмма относится к системам, не включающим щелочные и щелочноземельные металлы, понижающие температуру плавления силикатных систем.

Сульфидсодержащие шлаки с меньшим количеством кремнезема попадают в область 1200-1300°C, что лучше согласуется с экспериментальными данными. Повышенные содержания SiO₂ при нанесении точек состава стекла на многие диаграммы увеличивают температуру плавления до поля тридимита – 1400-1500°C, хотя в реальных системах она была намного ниже. Это связано с присутствием в стекле большого количества примесей, понижающих температуру, таких как Na₂O, K₂O, P₂O₅ и других. По отдельности содержания этих компонентов весьма малы, поэтому на диаграммах они слабо сдвигают точки состава, но суммарно могут значительно снижать температуру плавления.

Точки состава ядер кристалла оливина попадают в высокотемпературную область 1650-1500°C, промежуточная зона 1500-1400°C, кайма 1350-1200°C, цепочечные и скелетные оливины сульфидсодержащих шлаков лежат в области 1400-1200°C. Как и в случае с валовыми составами, температуры здесь могут быть завышены из-за того что мы рассматриваем лишь систему из трех компонентов MgO-SiO₂-FeO, игнорируя, в первую очередь, оксиды щелочных металлов, снижающие температуру плавления.

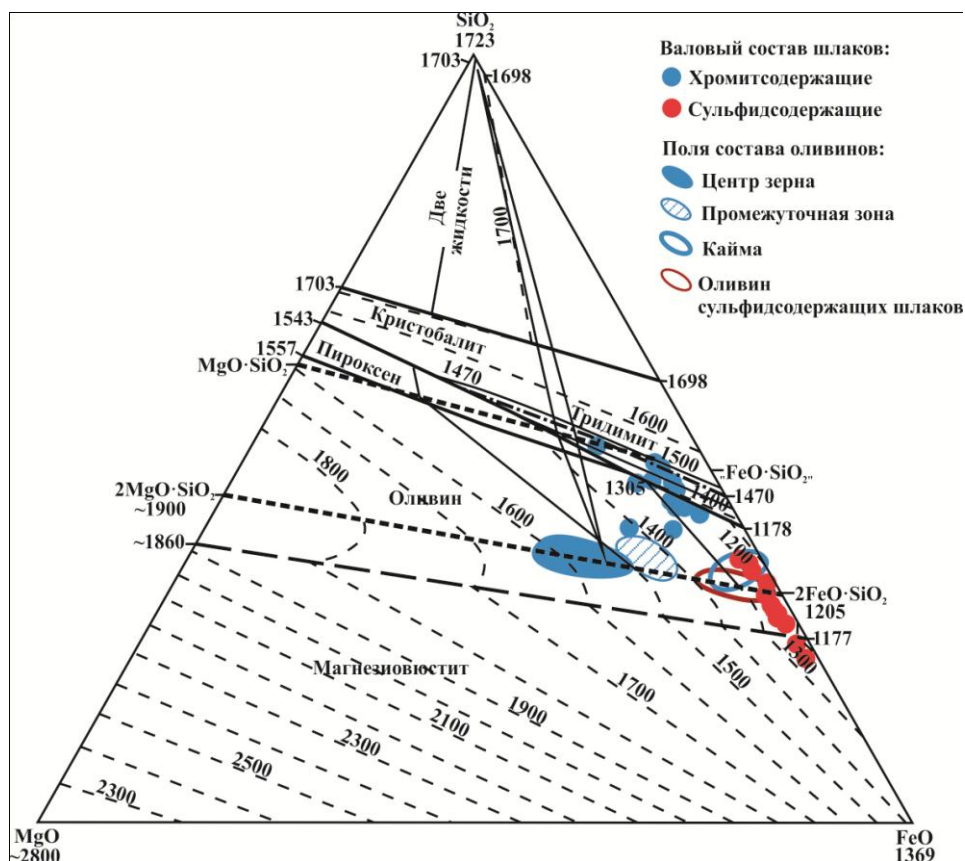


Рис. 3.11. Фазовая диаграмма MgO-SiO₂-FeO [Bowen, Shairer, 1935] с точками состава шлаков и оливина поселения Каменный Амбар

На бинарной фазовой диаграмме состав оливина (рис. 3.12) состав центральной части наиболее магнезиальных кристаллов соответствует температуре кристаллизации из расплава порядка 1380-1520°C, промежуточные зоны 1290-1350°C, периферические существенно фаялитовая кайма – 1200-1270°C, что в целом, учитывая наличие флюсов, согласуется с

данными эксперимента, а также цифрами, полученными для средневековых металлургических шлаков медного производства Западных Альп (1380-1290°C, Tuimati et al., 2005), Польши (1200°C, Kierczak & Pietranik 2011), позднего бронзового века Италии (выше 1200°C, Addis et al., 2016), производства свинца и серебра средневековой Чехии (между 800 и 1200°C, Ettler et al., 2009).

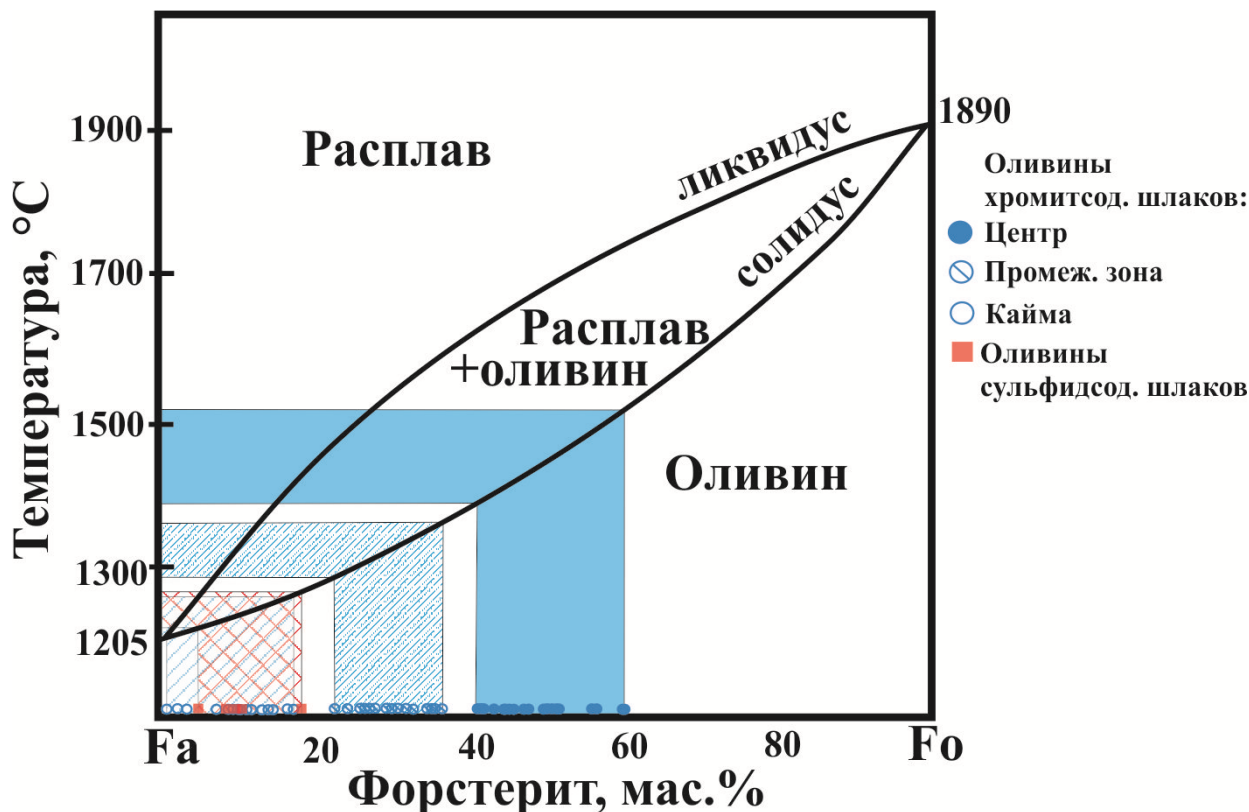


Рис. 3.12. Точки состава оливина древних металлургических шлаков Южного Зауралья на диаграмме плавкости в системе форстерит-фаялит при давлении 1 атм [Bowen, Sharier, 1932].

Нанесение точек состава шлаков и оливинов на фазовую диаграмму $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ [Bowen, 1933; Osborn, Muan, 1960] приводит к сходным оценкам температуры их кристаллизации (рис. 3.13). Валовый состав хромитсодержащих образцов находится в весьма высокотемпературной области 1600-1200°C. Сульфидсодержащие шлаки с малым количеством кремнистого стекла находятся в области 1200-1100°C, что, с большой вероятностью, соответствует реальным температурам. В составе оливина содержится мало Ca, кроме каймы зональных кристаллов в хромитсодержащих шлаках. Поэтому здесь мы получаем фактически бинарную диаграмму $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, с незначительными отклонениями. Точки состава ядер кристалла находятся в области 1600-1200°C, промежуточная зона 1500-1100°C, кайма 1200-1100°C, цепочечные и скелетные оливины сульфидсодержащих шлаков также лежат в области 1200-1100°C.

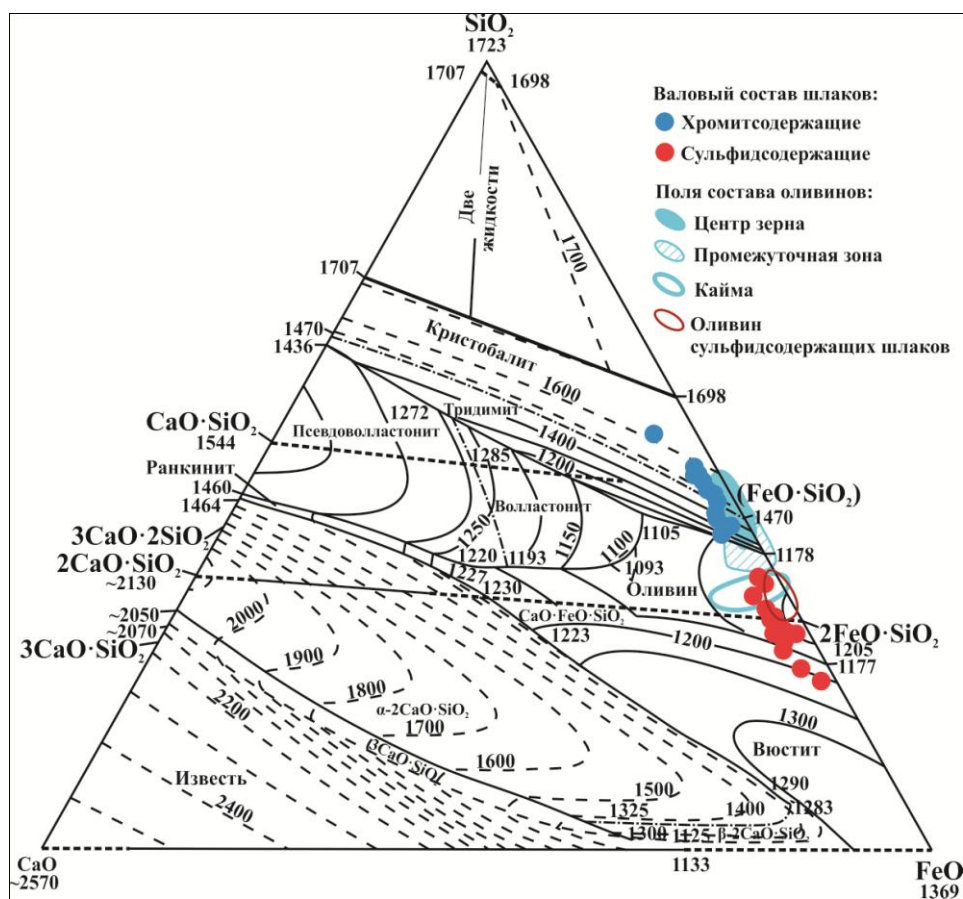
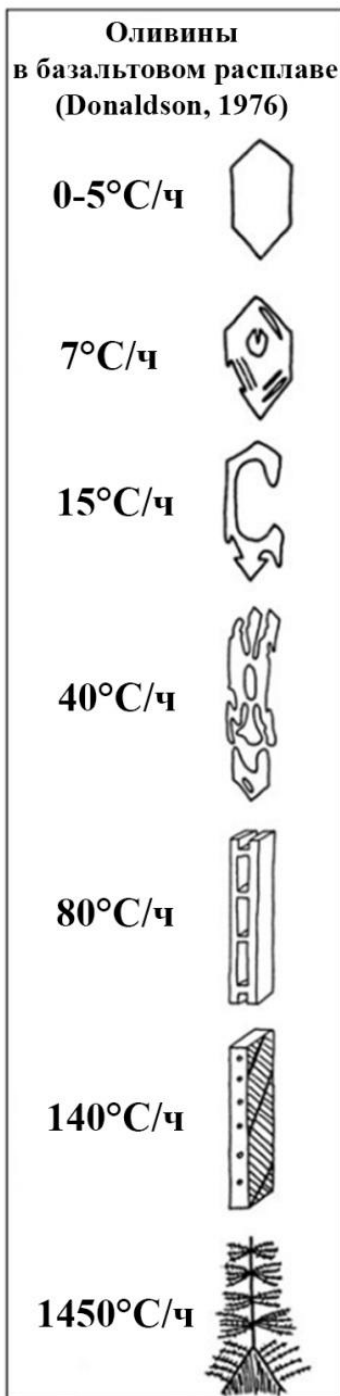


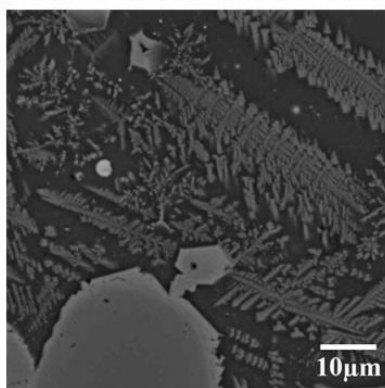
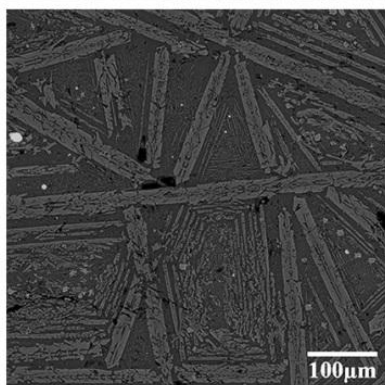
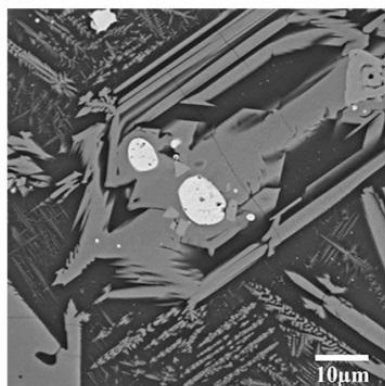
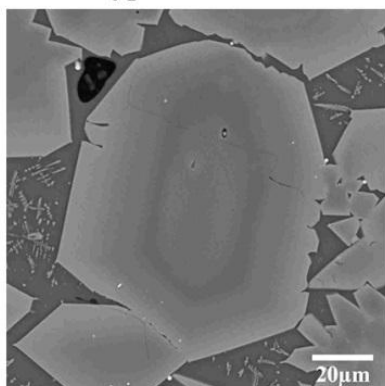
Рис. 3.13. Фазовая диаграмма CaO-SiO₂-FeO с точками состава шлаков и оливины поселения Каменный Амбар

Таким образом, оценка температуры кристаллизации шлаков при помощи фазовых диаграмм дает максимальный верхний предел порядка 1600°C, оцененный по составу наиболее магнезиальных оливинов. Достижение столь высоких температур в древности кажется мало реальным, однако в работах С.А. Григорьева, подтвержденных успешными экспериментальными реконструкциями, указывается достижение температур 1200-1300°C, и даже 1400°C [Григорьев, 2013]. Он также приводит результаты достижения очень высоких температур (1400—1600 °C) иными экспериментаторами (Caneva, Giardino, 1994; Woelk et al., 1998).

Скорость остывания расплава моделировалась на примере базальтовых расплавов (Donaldson, 1976). Этим автором установлено, что близкие к изометричным зональные кристаллы могут формироваться при скорости остывания медленнее, чем 5°C/ч. Однако, в более поздних работах (Faure et al., 2003, Ettlner et al., 2009) отмечено, что скорость охлаждения в природных условиях может отличаться от шлаковых систем, в которых преобладает фаялитовая составляющая. Логично предположить, что при металлургическом переделе в древности процесс остывания был значительно более быстрым (рис. 3.14).



Оливины хромитсодержащих металлургических шлаков



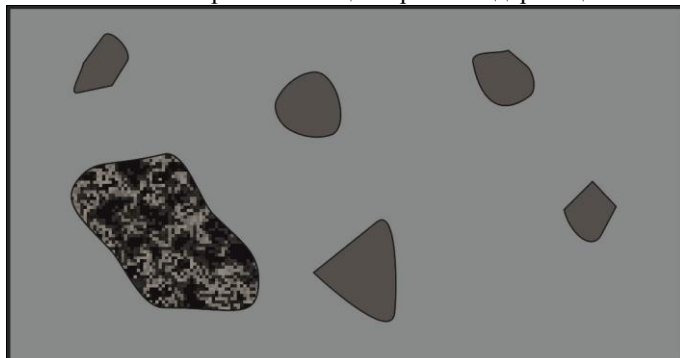
Сотни °С/ч
Тысячи °С/ч

Рис. 3.14. Морфология кристаллов оливина и скорость остывания базальтового расплава и в хромитсодержащих шлаках Южного Зауралья.

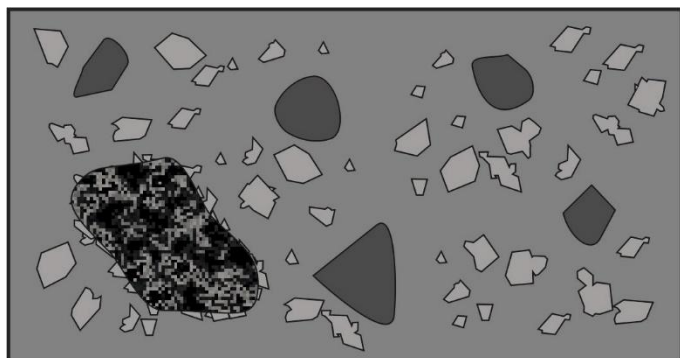
3.4. Порядок кристаллизации металлургических шлаков бронзового века

По результатам экспериментальных работ и оценки температуры кристаллизации шлака может быть предложена следующая схема (рис. 3.15):

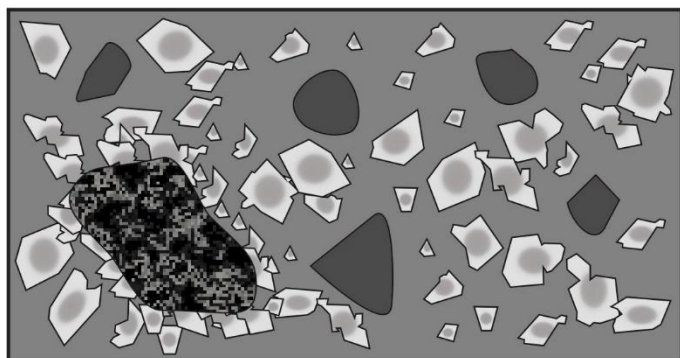
Рис. 3.15. Схема кристаллизации хромитсодержащего шлака



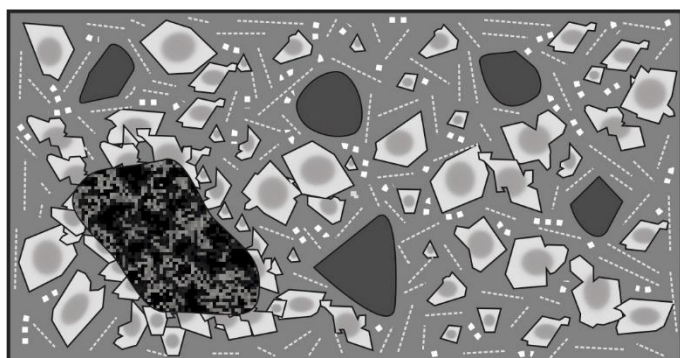
Температурный интервал: $>1250^{\circ}\text{C}$.
На этой стадии объект представляет собой ультраосновной высоко железистый расплав, в котором находятся реликты хромшпинелидов и серпентинизированных ультрабазитов, которые продолжают взаимодействовать с расплавом. Зарождение центральных, наиболее высокомагнезиальных зон кристаллов оливина.



Температурный интервал: $1200-1150^{\circ}\text{C}$.
Кристаллизация зональных оливинов приблизительного состава Fo_{30-50} , в зависимости от состава расплава/протолита. Реликты серпентинитов уже не плавятся, на их границе образуются мелкие кристаллы оливина. На этой стадии большая часть Mg и частично Fe из расплава переходит в оливин.



Температурный интервал: $1150-1100^{\circ}\text{C}$.
Образование фаялитовой каймы и скелетных кристаллов оливина приблизительного состава Fo_{5-30} , в зависимости от состава расплава/протолита. Этап проходит довольно быстро, поэтому при росте оливинов захватывает включения расплава, позднее застывающие в стекло.



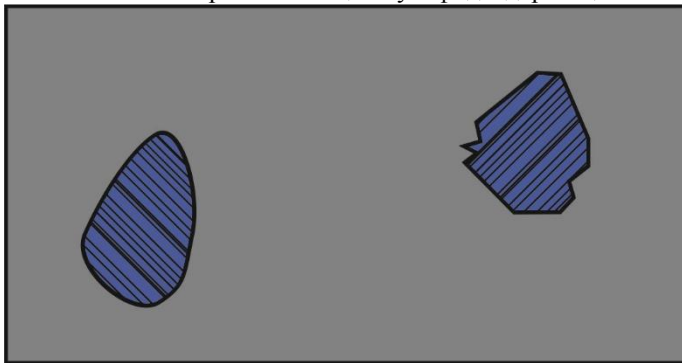
Температурный интервал: $1100-1050^{\circ}\text{C}$. На этом этапе происходит формирование мелких идиоморфных зерен и скелетных кристаллов магнетита. Завершается формирование кристаллов оливина.

Последним этапом кристаллизации хромитсодержащих шлаков является затвердевание металлических фаз меди и бронзы. Температурная устойчивость серпентинита составляет

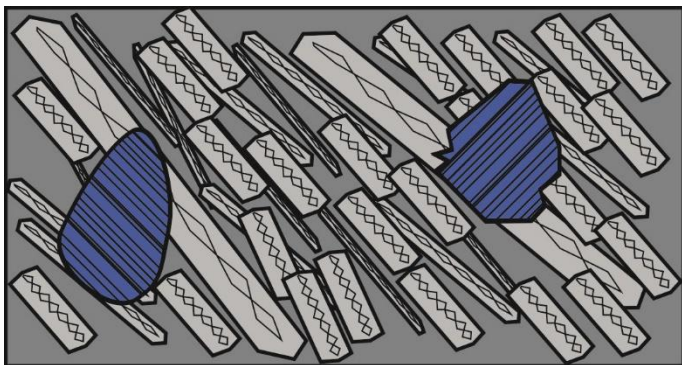
около 900°C, поэтому он реагирует с горячим расплавом на протяжении прогрева и остывания. Вероятно, в протолите присутствовали довольно крупные фрагменты рудовмещающих серпентинитов, поэтому иногда они сохраняются в виде реликтов.

Расплав сульфидсодержащих шлаков, по данным фазовых диаграмм, имел более низкую температуру, кристаллизация проходила быстрее, чем в хромитсодержащей разновидности (рис. 3.16).

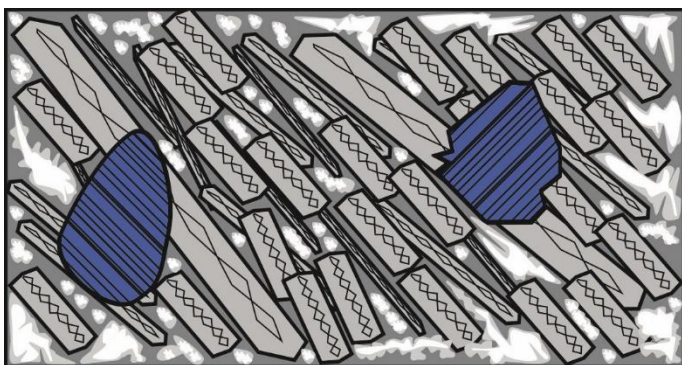
Рис. 3.16. Схема кристаллизации сульфидсодержащего шлака



Температурный интервал: >1150°C.
На этом этапе фиксируется низкокремнистый крайне высоко железистый расплав, в котором находятся реликты вторичных сульфидов (халькозина и ковеллина). Учитывая низкую температуру плавления сульфидов, реликты в расплаве оставались только в результате наличия крупных фрагментов руд.



Температурный интервал: 1150-1100°C.
На этом этапе происходит быстрая кристаллизация скелетных кристаллов фаялита, зачастую ориентированных в одну сторону. Более низкая начальная температура, низкое содержание Mg в расплаве, а также быстрое остывание расплава препятствует возникновению призматических зональных кристаллов.



Температурный интервал: 1100-1050°C.
Продолжается рост цепочечных кристаллов оливина. Fe, не вошедшее в оливин, выпадает в виде скелетных и амёбовидных агрегатов магнетита и вюстита. Процесс идет с повышением степени окисления расплава из-за его контакта с воздухом.

На финальных этапах кристаллизации сульфидсодержащих шлаков происходит закалка стекла и затвердевание металлических фаз меди и бронз. Вторичным процессом является также формирование сульфидных рубашек вокруг капель меди. Формирование вторичных сульфидов является следствием насыщенности расплава анионами S^{2-} . Эти образования представляют собой тонкие срастания халькозина и ковеллина.

ГЛАВА 4. ИСТОЧНИКИ РУДНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛУРГИИ БРОНЗОВОГО ВЕКА В ЮЖНОМ ЗАУРАЛЬЕ

4.1. Источники медных руд в бронзовом веке

На Южном Урале в настоящее время установлено большое количество рудников бронзового века. Отличительной особенностью рудников являются незначительный уровень отработки, округлая форма выработок, отвалы вдоль бортов выработки, наличие обогатительных промплощадок для ручной разборки руды. Часто на месторождениях известны находки каменных и медных орудий, шлаков, керамики, костей, датированные по культурным горизонтам. Среди многочисленных типов медных месторождений Урала, по наличию рудников бронзового века достоверно установлено несколько генетических типов месторождений, зона окисления которых была объектом добычи в 4–1.5 тыс. до н.э. [Зайков и др., 2012].

Меднорудная база Зауральского горно-металлургического центра была приурочена к зоне окисления месторождений колчеданного, скарнового, медно-порфирового и плутоногенно-гидротермального генезиса (табл. 4.1). Выработки этих месторождений обычно одиночны и вскрывают лишь зону окисления на небольшую глубину. 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 нетронутом виде (рис. 4.1).

Колчеданный тип исследован на примере древних рудников, локализованных в ультрабазитах Главного Уральского разлома Ишкининском, Дергамышском и Ивановском (не вошли в схему 4.1, располагаются южнее), 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 месторождения Бакр-Узяк в вулканогенно-осадочных островодужных толщах [Черных, 1970]. В настоящее время рудники Дергамышский и Бакр-Узяк уничтожены современными карьерами.

Ишкининский древний рудник располагается в долине р. Сухая Губерля в Восточном Оренбуржье, в осевой части Главного Уральского разлома, к которому приурочены ультрабазиты. Последние тектоническими деформациями превращены в блоковый меланж. Медное оруденение образует две рудоносные зоны: восточную и западную, приуроченные к телам тальк-карбонатных пород, обрамляющим массив ультрабазитов (рис. 4.2). Образование руд происходило путем замещения сульфидным материалом блоков ультрабазитов и тальк-карбонатных пород.

Таблица 4.1.

Краткая характеристика месторождений, разрабатывавшихся в бронзовом веке на Южном Урале

Древний рудник	Геодинамическая позиция [Пучков, 2010]	Возраст	Генетический тип	Вмещающие породы	Минералогия медных руд зоны окисления	Геохимические особенности
Ишкининский	Преддуговая зона Западно-Магнитогорской островной дуги	D ₁	Кобальт-медноколчеданный	Серпентиниты	Малахит, азурит	Co, Ni, As
Дергамышский	Преддуговая зона Западно-Магнитогорской островной дуги	D ₁	Кобальт-медноколчеданный	Серпентиниты, базальты, хлоритолиты	Малахит, азурит	Co, Ni
Бакр-Узяк	Западно-Магнитогорская островная дуга	D ₁₋₂	Колчеданный (уральский тип)	Вулканогенно-осадочные породы	Малахит, азурит, куприт, самородная медь, делафоссит, халькозин, ковеллин	Zn
Новониколаевский	Коллизионная (Восточно-Магнитогорская островная дуга)	C ₁	Скарновый	Гранодиориты, вулканогенно-осадочные породы	Малахит, халькозин, ковеллин	
Воровская яма	Коллизионная (Восточно-Магнитогорская островная дуга)	C _{1-2(?)}	Скарновый*	Серпентиниты, родингиты	Малахит	Zn
Новотемирский	Коллизионная (Восточно-Магнитогорская островная дуга)	C _{1-2(?)}	Скарновый*	Серпентиниты, родингиты	Малахит, азурит, хризоколла, самородная медь, халькопирит	As
Еленовский	Задуговой бассейн	C _{1-2(?)}	Медно-порфировый	Риолиты, базальты	Малахит, турмалин	B
Никольские рудники (Никольский, Таш-Казган, Кураминский)	Коллизионная (Восточно-Магнитогорская островная дуга)	C ₁₋₂	Плутоногенно-гидротермальный	Кварцевые жилы в базальтах, гранитоиды	Малахит, халькозин, ковеллин, борнит, халькопирит	As, Ag

Примечание: *- по классификации В.И. Смирнова [1976], Рудницкого [1997], этот тип месторождения можно отнести к силикатным скарновым.

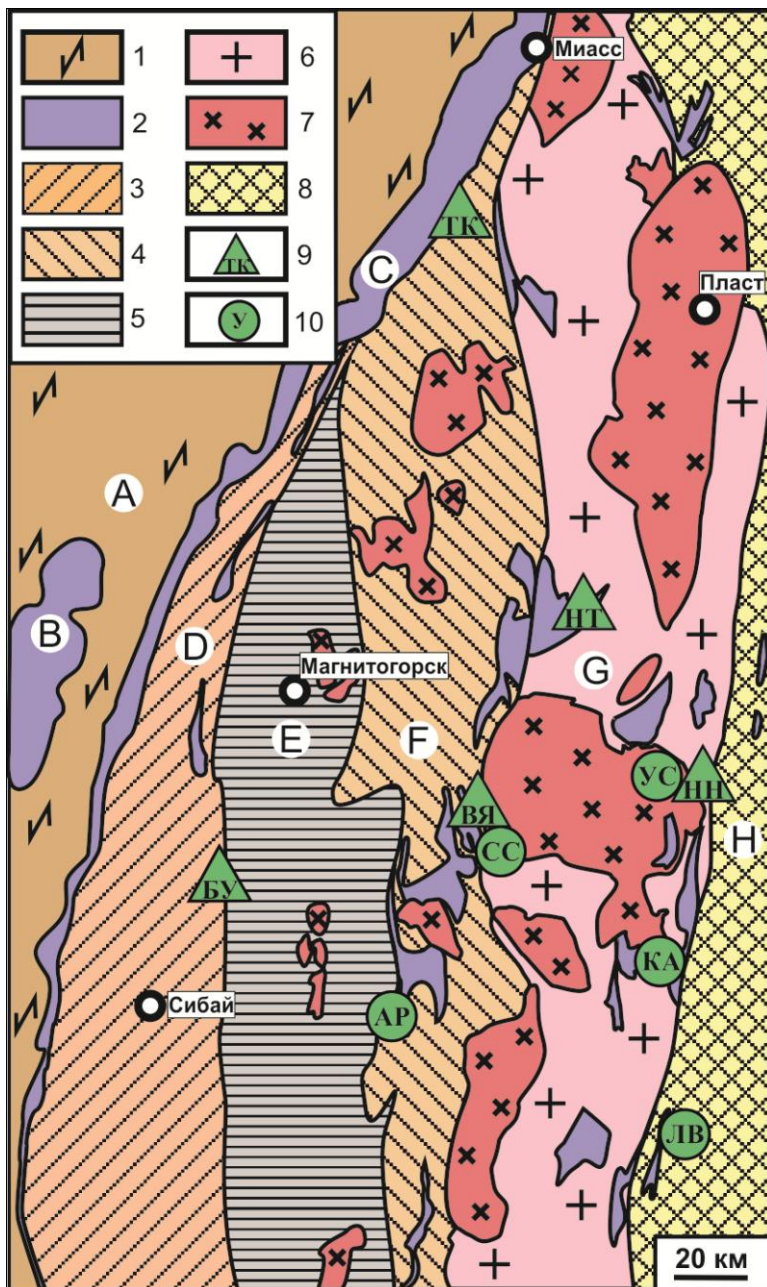


Рис. 4.1. Геологическая позиция и расположение археологических памятников бронзового века на Южном Урале (автор Артемьев Д.А., по [Геологическая карта..., 2000] с упрощениями).

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 гранитоиды; 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 – Аркаим, ЛВ – Левобережное (Синташта II).

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

В кровле восточной зоны оконтурено 33 тела массивных сульфидов мощностью 0,2–5,5 м, сложенных пирротинном, пиритом, халькопиритом с примесью хромита и минералов Co, Ni, As. Ниже развиты прожилково-вкрапленные разности. Вблизи поверхности сульфидные руды сменяются окисленными – малахит-азуритовыми и малахит-гетитовыми – наиболее проявленными в тальк-карбонатных породах. На месторождении известно восемь древних карьеров диаметром 20–80 м, глубиной до 20 м, из которых извлекалась окисленная медная руда [Зайков и др., 2009]. Их положение показано на рис. 3, кроме карьера № 5, расположенного в южной части рудного поля, в 500 м к югу от поселения бронзового века Ишкиновка [Ткачев, 2019].

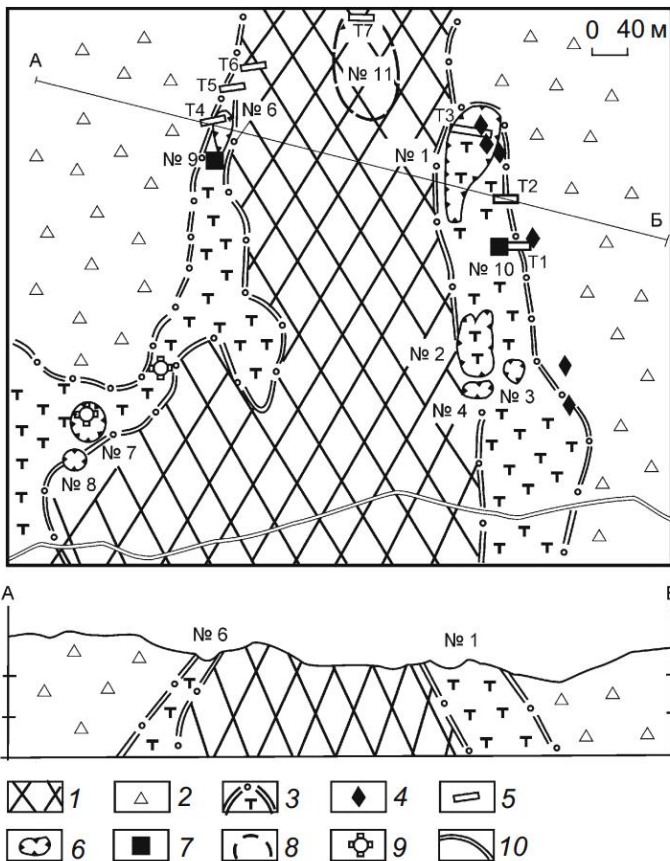


Рис. 4.2. Схема расположения древних карьеров, рудоносных зон и горных выработок на Ишкининском месторождении [Зайков и др., 2009].

1 – гипербазиты; 2 – вулканомиктовые брекчии; 3 – контуры рудоносных зон с сопровождающими тальк-карбонатными породами; 4 – места отбора штучных проб руды; 5 – экскаваторные траншеи, пройденные в 2001 г.; 6 – контуры древних карьеров; 7 – вертикальные древние выработки; 8 – предполагаемая обогатительная площадка; 9 – места нахождения единичных зерен золота; 10 – автомобильная дорога г. Гай – д. Ишкинино.

По форме в плане карьеры подразделяются на «грушевидные» – отчетливо вытянутые – и более изометричные – почти круглые и овальные. Первые (№ 1, 6) – это линейные выработки длиной 40–80 м с преобладающей глубиной 6–7 м, пройденные по крутопадающим рудным телам. Вторые (№ 2–4, 7, 8) диаметром 15–100 м, глубиной 3–10 м разрабатывали пологозалегающие рудные тела. Кроме этого, отмечены две вертикальные выработки (№ 9, 10), в которых добывались сульфидные руды.

На месторождении выявлены первичные сульфидные руды и их окисленные разности, в которых преобладают карбонаты меди. Главными минералами первичных сульфидных руд являются: халькопирит, пирротин, пирит, кобальтин, пентландит, арсенопирит, хромшпинелиды. Сульфидные руды сложены массивными и прожилково-вкрапленными разностями [Зайков и др., 2009]. Первые относятся к трем минеральным типам: пирит-пирротиновому, халькопирит-пирит-пирротиновому, кобальтин-халькопиритовому. В пирит-пирротиновых рудах установлено содержание Cu 0,5–5,1 %, Co 0,01–0,05, Ni 0,2–0,4, As 0,1–4,7 %; для халькопирит-пирит-пирротиновых характерна высокая концентрация меди – 6,4–10,0 %; в кобальтин-халькопиритовых рудах, в которых присутствует примесь арсенопирита, резко возрастает содержание мышьяка и кобальта – соответственно 8,1–9,3 и 0,1–0,7 %. Прожилково-вкрапленные разности имеют пирит-пентландит-пирротиновый и халькопиритовый состав (содержание Cu 0,5–2,0 %, Co 0,01–0,12, Ni 0,2–0,5 %). Во всех разновидностях сульфидных руд зафиксированы октаэдрические кристаллы хромита (Cr –

0,1–0,5 %), что свидетельствует об их образовании по гипербазитовому субстрату. На это указывает и повышенное содержание никеля. Главными минералами окисленных руд являются: малахит, азурит, куприт, гетит. К реликтовым минералам относится хромит. В окисленных рудах выделяются азурит-малахитовые и малахит-гетитовые разновидности. Первые отличаются повышенным содержанием меди (6–8 %), присутствует также мышьяк (1,1 %). Малахит-гетитовые руды сложены гетитом с жилками и гнездами малахита. Среднее содержание меди в них 2,6 %, мышьяка – 0,6, никеля – 0,2 %. Повышенное содержание мышьяка в окисленных рудах объясняется наличием в них специфических эритрина и арсенатов меди [Мелекесцева, 2007]. Азурит-малахитовые руды добывались древними горняками на первом этапе эксплуатации месторождения. Добыча велась в юго-восточной части карьера № 1, где располагалась зона окисления первичных сульфидных руд. После перерыва разработок, во время которого сформировался слой почвы мощностью 20–30 см, горные работы возобновились. В этот период преимущественно добывались малахит-гетитовые руды, образованные по вкрапленным сульфидным разновидностям.

Дергамышское месторождение находится в 15 км к западу от пос. Акъяр (Республика Башкортостан), на левом берегу р. Тиргамыш. Оно залегает в ультрамафитах Байгускаровского альпинотипного массива, который полого (30–40°) погружается на север под вулканогенно-осадочные толщи Магнитогорской зоны (рис. 4.3). Рудное тело линзовидной формы, достигает в поперечнике 150–200 м при мощности от 6 до 40 м, локализовано непосредственно в серпентинитах, имеет северное падение под углами 30–35° и прослежено до глубины 130 м. Руды представлены халькопирит-марказитовыми, халькопирит-пиритовыми и пирит-марказитовыми типами, сменяющимися в лежащем боку магнетит-гематитовым, а по восстанию – бурыми железняками. Главные рудные минералы – пирит, марказит, халькопирит, второстепенные и редкие – магнетит, пирротин, кубанит, кобальтин, никелин, линнеит, полидимит, валлериит, арсенопирит, гематит, ильменит, хромшпинелиды и золото. Гипергенная минерализация представлена самородной медью [Мелекесцева, 2007].

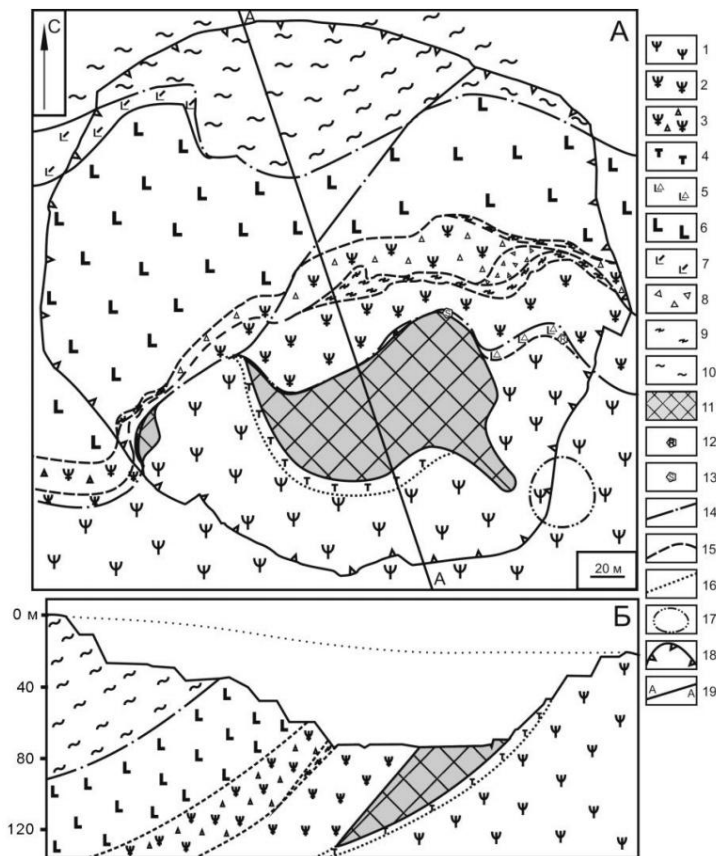


Рис. 4.3. Геологическая схема (а) и разрез (б) карьера Дергамышского месторождения по состоянию на июль 2015 г. (кто составил схему? Перенести ссылку сюда): 1 – апогарцбургитовые серпентиниты с блоками аподунитовых серпентинитов подрудной зоны; 2 – меланжированные серпентиниты надрудной зоны; 3 – серпентинитовые конгломерато-брекчии и песчаники; 4 – талькиты; 5 – околорудная вулканогенно-обломочная пачка с линзами хлоритолитов, алевролитов и реликтами пикробазальтов; 6 – надрудная вулканогенная пачка (бониниты, базальты, андезибазальты, андезиты, дациты); 7 – обломочная вулканогенная толща с прослоями кремней и алевролитов; 8 – полимиктовые брекчии и песчаники с линзами алевролитов; 9 – темно-серые и лиловые алевролиты с кремнями; 10 – светло-серые и желтые алевролиты с прослоями кремней; 11 – рудное тело; 12 – находки рудокластитов в обломочной вулканогенной толще; 13 – тальк-кальцит-кварц-пирит-сидеритовые образования; 14 – тектонические разломы; 15 – тектонические границы серпентинитовых тел; 16 – неясная граница талькитов; 17 – контуры древнего карьера; 18 – контуры современного карьера; 19 – линия разреза [Артемьев и др., 2016].

Древний рудник был представлен карьером на южном фланге залежи массивных сульфидных руд. Карьер имел близкую к треугольной форму, поперечник 70-80 м, глубину 10-12 м. Он был окружен прерывистым отвалом, наиболее выраженным в западной и восточной частях, где имеет высоту около 3 м при крутизне склонов 15-25°. На дне карьера находился отвал опаловых пород в виде гряды высотой 1-2 м. Медная минерализация (малахит и хризоколла) была проявлена в северном и восточном бортах в щебне серпентинитов. Сульфидов на поверхности не обнаружено, но участками отмечена интенсивная лимонитизация. В первичных рудах, которые вскрывались древним рудником, медная минерализация выражалась халькопиритом, цементирующим марказит-пиритовый агрегат [Зайков и др., 2005].

Ивановское месторождение приурочено к тектоническим контактам пластин серпентинитов и базальтов. На месторождении выявлены две рудоносные зоны, в которых находятся линзы сульфидных руд. Руды, залегающие в метасоматитах по серпентинитам и габброидам, имеют пирит-халькопирит-пирротиновый, по основным эффузивам – пирротин-халькопирит-пиритовый. Древний Ивановский рудник представлен остатками слабо выраженного в рельефе карьера глубиной 1-2 м в восточной части рудной зоны. Длина выработки по днищу 50 м, ширина бортов 3-8 м. Разрабатывалась зона хлоритизированных базальтов с примазками и корками малахита, имеющая мощность 3-6 м [Зайков и др., 2005].

Древний рудник Бакр-Узяк был выделен Е.Н. Черныхом [1970], на поверхности им отмечен древний карьер, размером 55x35 м и глубиной до 3 м. Располагался на восточном склоне хр. Ирндык – г. Чуваштау в 5 км к западу от р. Большой Кизил. Месторождение локализовано в породах контрастной базальт-риолитовой формации карамалыташского возраста D₂₋₃ Сибайского рудного района и относится к уральскому типу. На месторождении отмечены пирит, халькозин, ковеллин, халькопирит, сфалерит, блеклые руды, барит, самородная медь. Руды подзоны вторичного сульфидного обогащения состоят из халькозина, ковеллина, тенорита, пирита, реликтового халькопирита [Белогуб, 2009]. Минералы меди в окисленных рудах представлены малахитом, азуритом, купритом, самородной медью, делафосситом.

Скарновый тип месторождений изучен на примере древних рудников Воровская яма и Новотемирский в ультрабазитах, а также Новониколаевский – в вулканогенно-осадочных толщах.

Рудник Воровская Яма располагается на междуречье Зингейка–Куйсак близ пос. Зингейский. В геологическом отношении рудник приурочен к северному ограничению крупного аллохтона, сложенного офиолитами. Строение подошвы аллохтона чешуйчатое. Пластины серпентинитов мощностью от 10 до 200 м чередуются с пластинами вулканогенно-осадочных пород. Среди последних преобладают базальтоиды и темно-серые силициты. Отмечены также тела желтовато-серых кварцитов и красных гематит-кварцевых пород, установленных среди андезибазальтов западнее рудника. Преобладают разности однородной и брекчиевой текстур.

Древняя выработка имеет округлую форму, диаметр 30–40 м и глубину 3–5 м (рис. 4.4). Днище плоское, слегка заболоченное. Склоны имеют крутизну 10–20°, покрыты степной растительностью с отдельными развалами и высыпками руд и горных пород. Котловина с северной и юго-западной части окружена достаточно отчетливыми задернованными отвалами шириной от 5 до 15 м, высотой 0.8–1.2 м.

Наиболее полный разрез отвалов состоит из трех горизонтов, разделенных слоями погребенных почв. Нижний горизонт мощностью 5–10 см сложен зеленовато-желтыми нонtronитовыми глинами с малахитовой дресвой. Средний слой имеет линзовидную форму, мощность 70 см и состоит из песчано-глинистой массы, обогащенной дресвой и плитчатыми обломками базальтов и серпентинитов, а также обломками пироксен-гранатовых родингитов, пронизанных малахитом. Верхний горизонт состоит из нескольких тел различного цвета и состава. В слоях, обогащенных нонtronитовой глиной, имеются фрагменты медных руд. В тяжелой фракции содержатся зерна магнетита, граната, хромшпинелидов, гематита, амфибола.

В днище выработки обнажаются рудоносные гранатсодержащие метасоматиты (родингиты) в виде линзы мощностью до 8 м, длиной 25 м. Реконструированное рудное тело имеет следующее строение (сверху вниз):

- 1) зона раздробленных окисленных руд в коре выветривания – род «шапки» над телом родингитов, мощность 1–3 м;
- 2) зона дезинтегрированных окисленных руд (элювиальная часть рудного тела), мощностью 2–4 м;
- 3) зона окисленной медной руды родингитовой линзы, предполагаемой мощностью 3–5 м;
- 4) зона первичных руд – сульфидная минерализация в родингитах.

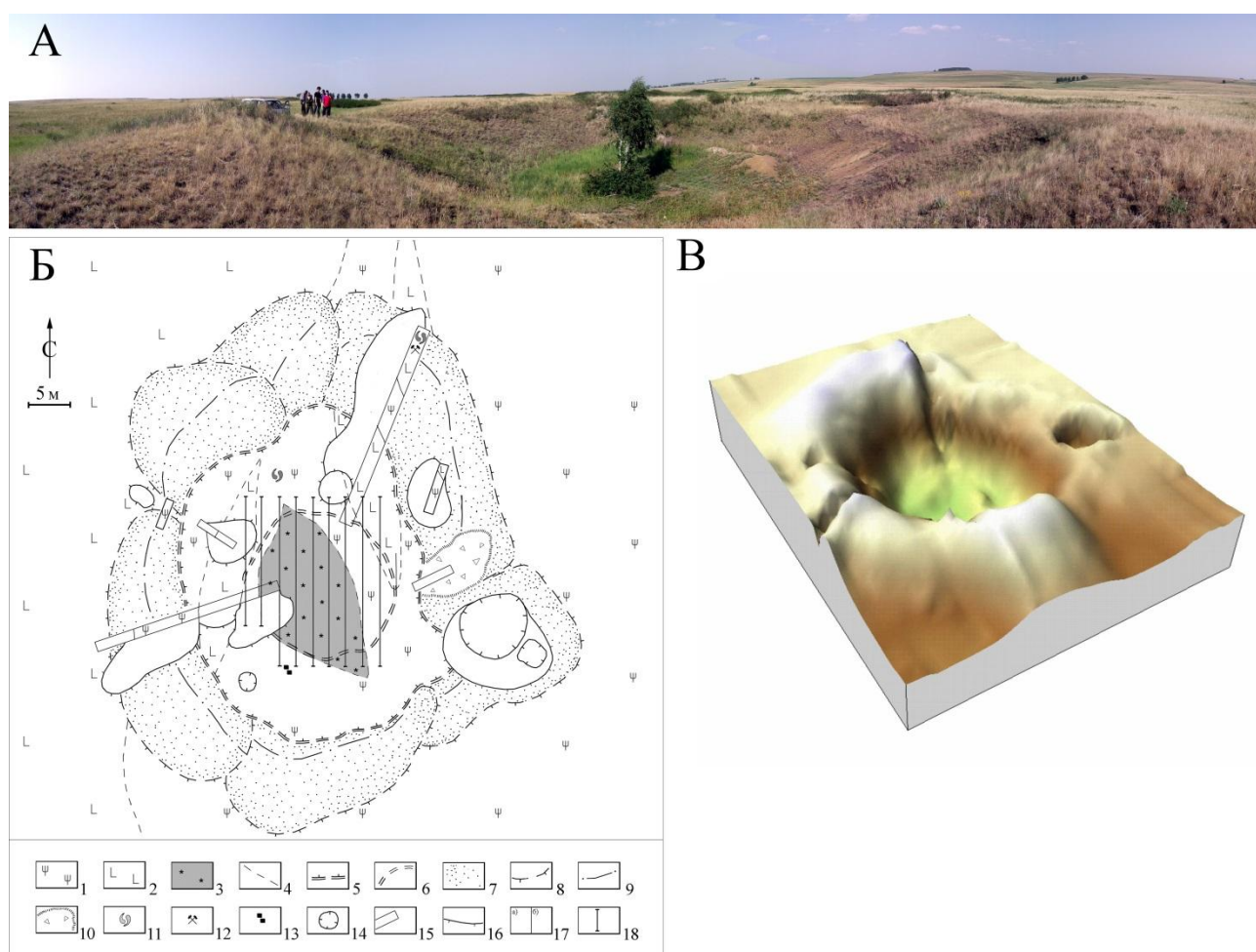


Рис. 4.4. Древний рудник Воровская яма (авторы Юминов А.М., Носкевич В.В.). А – общий вид; Б – схема геологического строения древнего рудника Воровская яма: 1 – серпентиниты; 2 – базальты; 3 – родингиты с примазками медных руд; 4 – геологические границы; 5–6 – древний карьер: 5 – контуры карьера; 6 – контуры дна; 7–9 – древние отвалы: 7 – материал отвалов; 8 – подошва отвалов; 9 – осевая линия; 10 – промплощадка; 11–13 – места находок артефактов (11 – обломки керамики, 12 – каменные орудия, 13 – металлургические шлаки); 14–15 – современные выработки (14 – контуры ям, 15 – канавы); 16 – контуры отвалов; 17 – относительные: а) высоты, б) глубины; 18 – местоположение георадарных профилей; С – трехмерное изображение современного рельефа рудника

Рудовмещающие горные породы, к которым приурочены медные руды, представлены серпентинитами, тальк-карбонатными и хлорит-эпидотовыми метасоматитами. Контакт существенно тальковых и эпидотовых пород имеет северо-восточное простирание. Северо-западный борт котловины сложен серпентинитами со значительной примесью магнезиальных карбонатов и магнетита. Часто присутствуют мелкочешуйчатые выделения розовато-серого талька в виде корок и небольших прожилков. Магнетит выделяется в виде зерен неправильной формы или их сростков, значительно реже образует мелкие кристаллы октаэдрической формы. Из аксессуарных минералов отмечено присутствие хромшпинелидов, брусита, актинолита, кварца, талька, а также вторичных медных минералов – малахита, азурита, хризоколлы. Тальк-карбонатные породы имеют желтовато-серый, бледно-зеленый цвет. Мелкие черные пятна образованы скоплениями зерен магнетита, местами покрыты серовато-белой смесью листоватых агрегатов талька и коротковолокнистыми агрегатами хризотила. Рудная зона, имеющая линзовидную форму мощностью в раздуве 8 м и длиной до 25 м, вскрыта в центре карьера двумя траншеями, где представлена пироксен-гранатовыми породами. Текстура пород массивная, структура мелко- и среднекристаллическая. Отдельные участки сложены кристаллами граната поперечником 1–3 см, содержащими жилки и пластинчатые выделения халькопирита и сфалерита. По результатам микрозондового анализа установлено, что гранат представлен андрадитом [Зайков и др., 1995]. Медное оруденение представлено комплексом вторичных минералов зоны гипергенеза. Вторичные минералы меди, в основном, сгруппированы на поверхности обломков в виде натеков, тонких корок и пленок, небольших скоплений землистых масс. Значительно реже они развиты по мелким прожилкам и трещинам совместно с доминирующими черными гидроксидами железа.

Наибольшее распространение имеет малахит, дающий рыхлые землистые массы зеленовато-коричневого цвета, а также небольшие зонально-концентрические, радиально-лучистые, иногда почковидные агрегаты до 2–3 мм в диаметре. Выделения азурита редки, он обнаружен в виде мелких зерен в тесном сростании с малахитом в зернистых массах. В шлиховом материале шурфов обнаружены единичные зерна куприта темно-красного цвета, иногда с развитым по нему корродирующим зеленым минералом [Зайков и др., 2014].

Новотемирский рудник расположен в 1 км юго-юго-восточнее одноименного поселка по левому берегу р. Зингейка (Чесменский р-н, Челябинская обл.) и приурочен к Куликовскому ультрабазитовому массиву размером 20 × 10 км, расположенному на южном окончании Арамильско-Сухтелинской зоны [Сначёв и др., 2006]. Массив относится к одноимённому ультрабазитовому поясу (O₂kl), который, в свою очередь, вместе с Чебаркульским и Казбаевским поясами, входит в состав Куликовского комплекса (O₂).

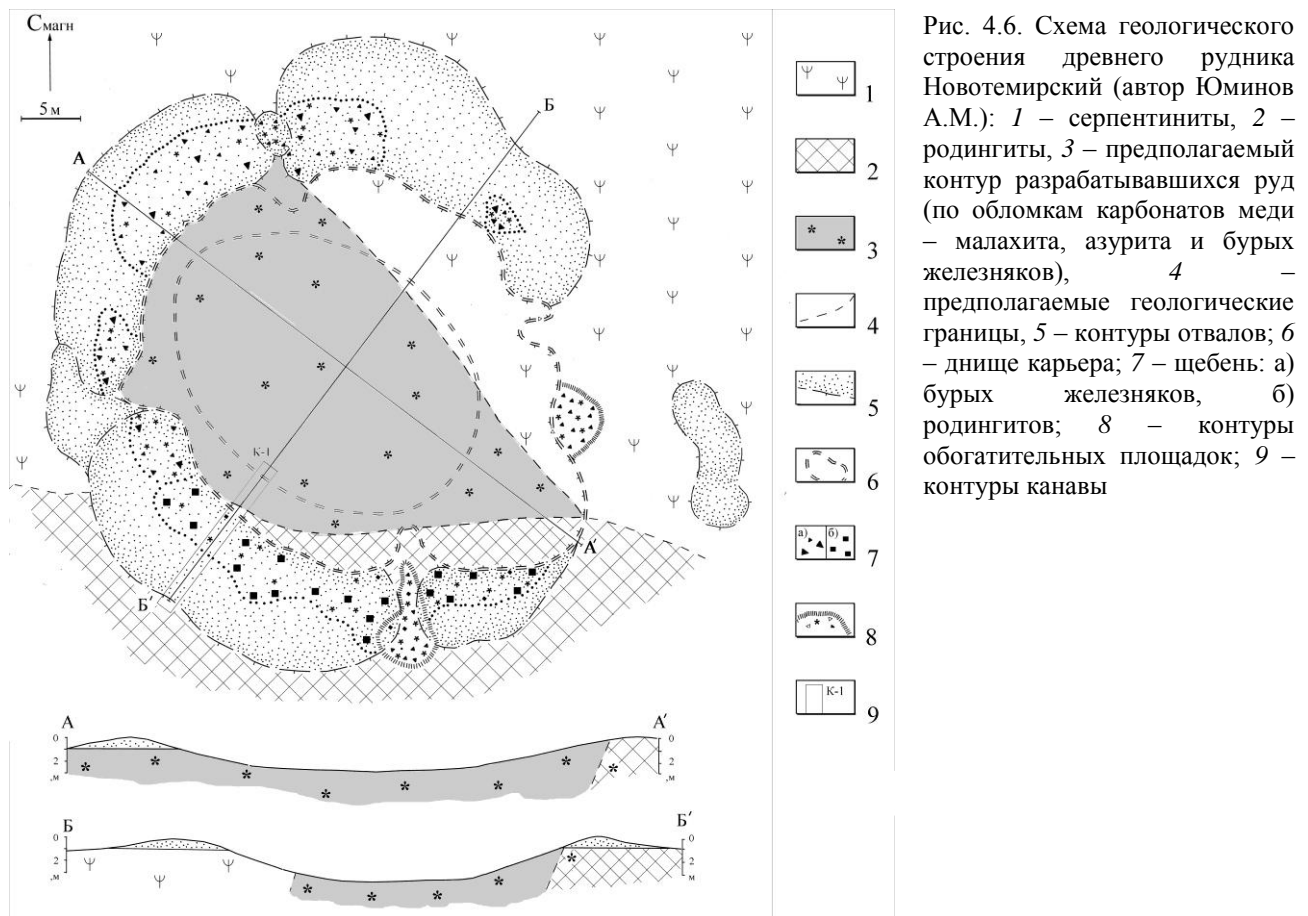
Массив состоит из тектонически совмещенных блоков апогарцбургитовых и аполерцолитовых серпентинитов, габброидов и вмещающих вулканогенно-осадочных пород. В зонах расланцевания развиты антигоритовые серпентиниты, выполняющие пространство между крупными блоками. Габброиды местами замещены родингитами. Ультрамафиты интенсивно смяты и изменены, единственным сохранившимся первичным минералом является хромшпинелид, оливин не сохранился. Новотемирское проявление находится в центральной части массива на контакте апогарцбургитовых серпентинитов с родингитами (рис. 1). Серпентиниты образуют брекчированные блоки поперечником 2.5–8.0 м, отделённые друг от друга тонкорасланцованным материалом мощностью 1–2 м. Породы хлоритизированы и оталькованы. В отдельных местах по трещинам и плоскостям расланцевания наблюдаются вторичные минералы меди. Родингиты – это однородные мелкозернистые породы светло-серого цвета, разбитые сетью кливажных трещин на небольшие блоки. В составе пород преобладают гранат гроссуляр-андрадитового ряда и пироксены (диопсид?) при небольшом содержании хлорита. На поверхности фиксируются выходы бурых железняков, иногда с медной минерализацией. Древняя выработка, вскрывающая рудопоявление на поверхности, в значительной степени задернована [Юминов и др., 2015]. Форма карьера овальная, размеры 25–30 × 40 м, современная глубина 2.0–2.5 м (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Общий вид древнего рудника Новотемирский (фотосъемка с западного борта карьера)

Борта сглажены, дно плоское, полностью перекрыто техногенными наносами. Выработка окружена четырьмя оплывшими отвалами серповидной формы, которые разделены узкими проходами. В материале отвала преобладает щебень серпентинитов размером 1–4 см в поперечнике. В отдельных местах отмечены высыпки бурых железняков, на поверхности которых фиксируются тонкие корочки малахита. В южном и юго-западном отвалах наряду с серпентинитами отмечены родингитовые обломки. Основными минералами меди Новотемирского проявления являются малахит, азурит и хризоколла. В рудах они встречаются часто совместно, в различных соотношениях. В современное время проявление не обрабатывалось, и о рудах можно судить лишь по оставшимся отвалам (рис. 4.6). На

проявлении выделяются следующие типы медных руд: 1) окисленные малахитовые и хризоколловые руды в серпентинитах; 2) окисленные медные руды с малахитом, азуридом и хризоколлой, связанные с родингитами; 3) медно-магнетитовые руды с массивными, полосчатыми и вкрапленными текстурами и аксессуарным халькопиритом. Среди нерудных минералов распространены минералы группы серпентина, тальк, хлорит, реже – тремолит и андрадит. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание меди в рудах варьирует в пределах (мас. %) 3.61– 17.75, в единичных пробах As до 0.3, Ni до 0.2.



Рудник Новониколаевский расположен в 2 км к востоку от одноименной деревни (Карталинский район, Челябинской обл.) на левом берегу р. Караталы-Аят. По данным геологоразведочных работ, рудник находится в контактовой зоне гранодиоритовых пород михеевского комплекса с метасоматически изменёнными карбонатно-вулканогенно-осадочными породами и входит в состав Михеевского рудного района Новониколаевско-Таругинской рудной зоны.

Древний карьер врезан в склон небольшого лога, выходящего в русло реки Караталы-Аят. Выработка перекрыта аллювиально-делювиальными наносами и в значительной степени задернована. Современные контуры карьера: длина – около 35 м, ширина – 15–20 м

(рис. 4.7). Максимальная глубина – 2 м. На сегодняшний день ложе карьера почти полностью заполнено стратифицированными аллювиально-делювиальными отложениями (суглинки, песок, дресва) и гумусированным глинисто-щебнистым материалом, перемещенными в результате оползания части отвала. Вскрытая мощность – 2 м. Для уточнения морфологии древней выработки, скрытой под наносами, была произведена георадарная съемка дна карьера. По типу волновой картины на разрезах выделяются 2 георадарных комплекса [Старовойтов, 2008]. Нижний комплекс характеризуется так называемой «звучащей» записью и связан с кровлей коренных пород. Верхний отличается от нижнего по конфигурации осей синфазности, их частотному составу и длине, и связан с техногенными или переработанными грунтами. На профилях в зоне верхнего комплекса отмечаются отражающие границы, вызванные следами отвалов, погребенных канав и шурфов. После интерполяции границ между верхними и нижними георадарными комплексами, нормализации глубин этих границ и их приведению к точке с координатами была построена модель рельефа рудника в период его разработки (рис 2), а также построены разрезы.

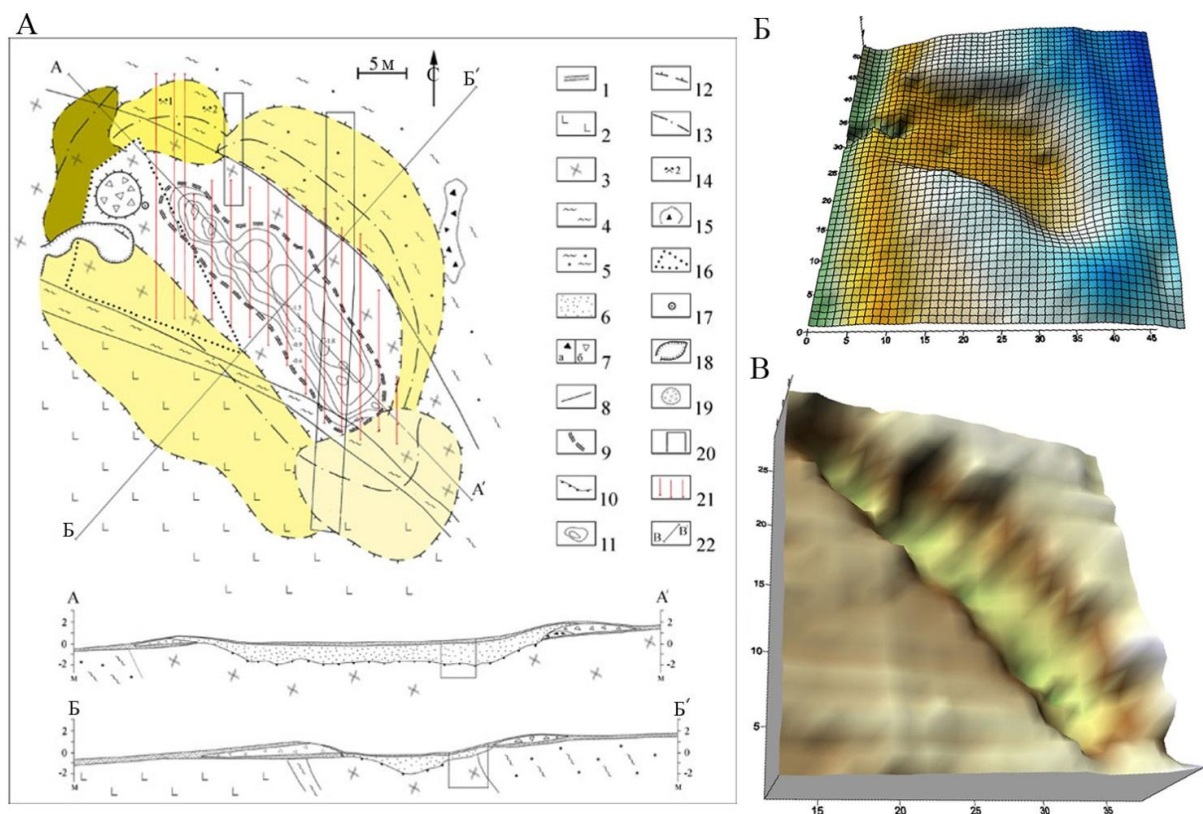


Рис. 4.7. Древний рудник Новониколаевский (авторы Юминов А.М., Носкевич В.В.). А – схема геологического строения древнего карьера: 1–8 – геологическое строение (1 – почвенно-растительный слой, 2 – базальты, 3 – бурые железняки с медной минерализацией, 4 – серицит-кварц-карбонатные породы; 5 – серицит-кварц-карбонатные породы лимонитизированные, 6 – материал заполнения древнего карьера, 7 – щебень: а) бурых железняков, б) вмещающих пород, 8 – геологические границы); 9–15 – древняя выработка (9 – контуры древнего карьера, 10 – контуры днища древнего карьера, 11 – изолинии глубин, 12 – контуры подошвы древнего отвала, 13 – осевая линия древнего отвала, 14 – места находок и номера каменных орудий, 15 – контуры древней промплощадки); 16–20 – современные выработки (16 – контуры буровой площадки, 17 – устья скважин, 18 – контуры ямы под буровой раствор, 19 – современный отвал, 20 – контуры разведочных траншей); 21 – линии геофизических профилей; 22 – линии геологических разрезов; В – трехмерное изображение

современного рельефа рудника; С – трехмерная модель древней поверхности рудника, скрытой под наносами.

В древности на Новониколаевском карьере разрабатывались вторичные руды из зоны окисления, сложенные малахитом, азуритом и гидроксидами железа. Согласно анализам, средние содержания металлов варьируют в пределах (мас. %): медь 3.86–8.25 (в среднем 4.9); цинк 0.16–0.55; свинец 0–0.15. В отдельных пробах обнаружено присутствие (г/т): олова – 200; серебра – 9.4; мышьяка – 0.5 и золота – 0.8. Древняя выработка окружена пятью отвалами, последовательно налегающими друг на друга. Судя по их положению, разработка рудника начиналась на северо-западном фланге и проходила в несколько этапов [Юминов, Носкевич, 2014].

Плутоногенно-гидротермальный тип рассмотрен на примере древних рудников *Никольского рудного поля* [Юминов, Зайков, 2009], которое находится на южном склоне г. Бурома-Тау, в нескольких км к востоку от д. Тунгатарово (Башкортостан), приурочено к Магнитогорской мегазоне и локализовано в вулканогенных толщах березовской свиты раннекарбонического возраста. Вулканогенные отложения секутся линейными телами гранитоидов, с которыми связаны кварцевые жилы и зоны березитизации [Юминов, Зайков, 2009]. На юго-восточном фланге рудного поля фиксируется небольшая дайка диоритов (рис. 4.8). Рудные тела образуют серию протяженных крутопадающих линз субширотного простирания протяженностью до 100 м и поперечником первые десятки метров. Прожилково-вкрапленное оруденение приурочено к серии кварцевых и карбонат-кварцевых жил в базальтах. Для руд месторождений характерны повышенные содержания As и Ag. Предполагается, что руды использовались для выплавки меди в эпоху ранней бронзы на значительной территории Южного Урала [Черных, 1970].

Рудник Таш-Казган расположен на южном склоне г. Бурома-Тау. С Основным объектом добычи являлась сульфидно-кварцевая жила северо-западного простирания. Руды представлены продуктами окисления медьсодержащих сульфидов. Из первичных рудных минералов обнаружен халькопирит. Вторичные минералы зоны окисления представлены борнитом, халькозином, ковеллином, малахитом, акантитом. Сульфиды меди содержат примесь Ag (до 4 %). Акантит образует мелкие включения размером 1–2 мкм в ковеллине. В сростании с серебросодержащим ковеллином наблюдаются 1–2 мкм включения иодаргирита [Анкушев и др., 2016]. Основными рудными минералами зоны окисления являются халькозин, борнит, ковеллин, малахит, азурит; аксессуарными – псевдомалахит, хризоколл, корнваллит, ртутистое золото [Юминов, Зайков, 2009; Анкушев и др., 2016; Шавалеев 2001]. Руда Таш-Казганского месторождения характеризуется высокими концентрациями As (до 10 мас. %) [Черных, 1970].

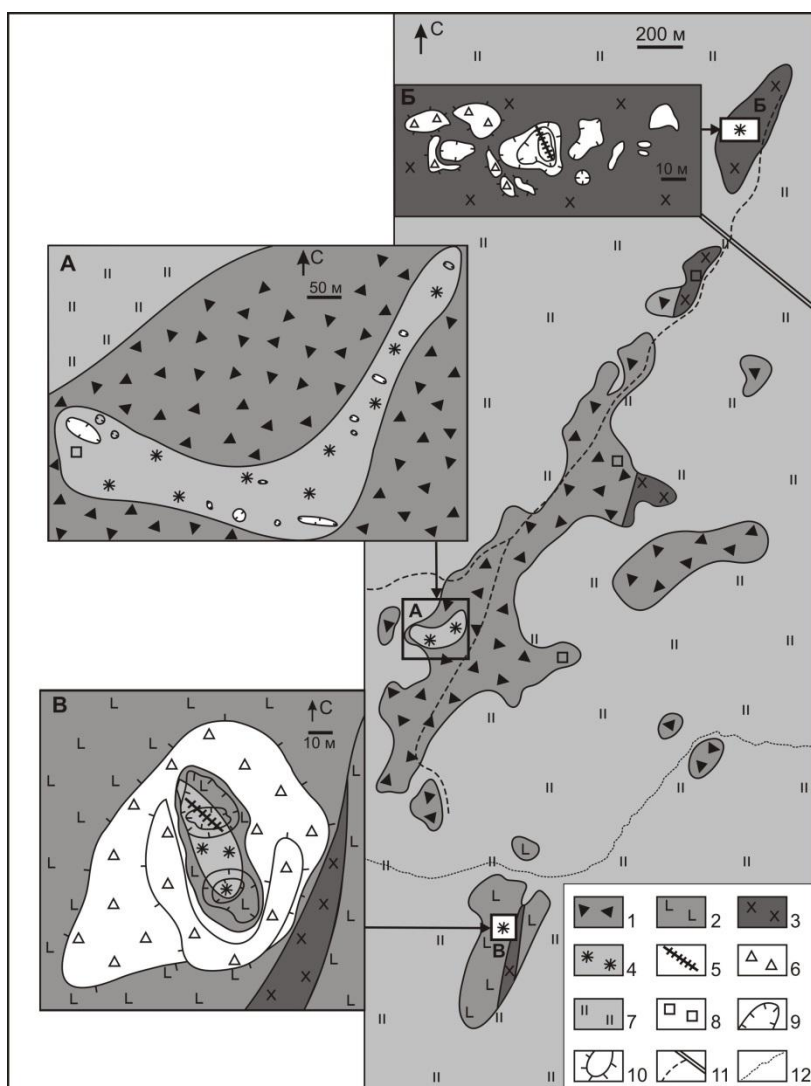


Рис. 4.8. Геологическая схема Никольского рудного поля с рудниками: А – Никольским, Б – Кураминским, В – Таш-Казган. (авторы М. Н. Анкушев, А. М. Юминов).

1 – вулканомиктовые брекчии базальтов; 2 – базальты, частично эпидотизированные; 3 – гранитоиды; 4 – зоны развития кварц-карбонатных жил и метасоматитов с медной прожилково-вкрапленной минерализацией; 5 – кварцевые жилы с медной минерализацией; 6 – щебнистый материал отвалов, 7 – четвертичные отложения, 8 – старинные и новые выработки; 9 – старинные карьеры; 10 – отвалы, 11 – шоссейная и проселочные дороги; 12 – ручей.

Рудник Кураминский представляет собой группу небольших карьеров глубиной до 4 м и шурфов с отвалами кварцевых и карбонат-кварцевых жил с сульфидной минерализацией. Площадь распространения выработок составляет 50×120 м. Мощность жил варьирует в пределах 1–5 см, в раздувах может достигать до 0.5 м. Жилы расположены на расстоянии до 1 м друг от друга и образуют отдельные пачки по 3–5 жил в каждой. Они имеют северо-западное простирание, крутое падение (70–80°) и сложены тонкими сростками зернистых агрегатов кварца и кальцита. В жилах установлены первичные сульфидные минералы и продукты их преобразования в зоне гипергенеза. К первичным минералам относятся халькопирит, сфалерит, теннантит, борнит. Вторичные минералы представлены халькозином, ковеллином, малахитом, метациннабаритом, арсенатом меди, иодаргиритом, гематитом и гидроксидами железа. Из нерудных минералов обнаружен барит, образующий небольшие, около 10 мкм, ксеноморфные агрегаты в колломорфной массе гидроксидов железа [Тютев и др., 2015].

Примером разработки **медно-порфировых месторождений** в древности являлся Еленовский рудник. Еленовское медно-порфировое месторождение расположено в Оренбургской области в 28 км северо-восточнее ж/д ст. Профинтерн. Месторождение приурочено к Еленовскому массиву, который находится в южной части Увельско-Еленовского вулcano-плутонического пояса и сложен диоритами, гранодиоритами, кварцевыми диоритами и плагиогранитами, залегающими в ядре массива. На месторождении выявлено пять линзовидных рудных тел, представленных рудами двух типов: прожилковыми кварц-турмалиновыми с пиритом и халькопиритом в основных эффузивах и прожилково-вкрапленными медно-молибден-полиметаллическими в гидротермально измененных эффузивах и гранитоидах [Блинов, 2019]. Руды представлены молибденит-халькопирит-турмалиновым типом с малахитовой зоной окисления [Зайков и др., 2012]. Вблизи карьера располагались обогатительная площадка с полем шлаков, могильник и поселение бронзового века Кудуксай. Установлено, что эксплуатация Еленовского рудника началась 1700–1600 до н.э., достигла расцвета в алакульский период и была прекращена в позднеалакульскую эпоху [Кузьмина, 1963]. 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]. Хорошо изучена минералогия верхних горизонтов зоны окисления месторождения, которая разрабатывалась в бронзовом веке. В гипергенной минеральной ассоциации, помимо гидроксидов Fe и наиболее распространенного малахита, установлены самородные медь и золото, ковеллин (часто содержащий Ag), куприт, тенорит, плюмбогуммит, гоацит, йодаргирит, атакамит и хризоколла. В окисленных рудах встречаются реликты пирита и большое количество турмалина, представленного дравитом [Блинов, 2019]. Еленовское месторождение отрабатывалось открытым способом с 2006 г., За время эксплуатации древний рудник и отвалы были уничтожены.

4.2. Связь металлургических шлаков и источников медного сырья

Минералогическое разнообразие шлаков бронзового века Южного Зауралья укладывается в два основных типа: хромитсодержащие и сульфидсодержащие. Каждый тип прослеживает определенную связь с культурными группами, что позволяет проследить развитие металлургических технологий. По минералогическим и геохимическим индикаторам также устанавливается связь с рудными источниками, легирующими примесями и флюсовыми добавками. Хромитсодержащие шлаки встречаются только в культурном слое, связанном с синташтинско-петровским горизонтом на памятниках Каменный Амбар, Левобережное, Сарым-Саклы. На более поздних алакульских памятниках

фиксируются сульфидсодержащие разновидности. Сложнее обстоит вопрос с интерпретацией образцов на памятниках подвергавшихся распашке, таких как Устье и Коноплянка.

В ходе работы было определено несколько критериев для установления источников сырья древней металлургии:

1. Минералого-петрографические: реликты в шлаке, особенности новообразованных минералов
2. Макрогеохимические: содержание макроэлементов в шлаках
3. Микрогеохимические: содержание микроэлементов в шлаках, реликтах, новообразованных минералах.

Исходным рудным протолитом для хромитсодержащих шлаков Зауральских поселений, относящихся к синташтинско-петровскому периоду являлись окисленные медные руды верхних горизонтов зоны окисления месторождений, приуроченных к ультрабазитам. Об этом свидетельствует наличие реликтовых хромшпинелидов и обломков серпентинитов, а также геохимическая специализация шлаков, характеризующаяся повышенными содержаниями Ni, As, Cr, V. 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 довольно близким географически и наиболее легким в освоении сырьем для горняков-металлургов среднего бронзового века таких поселений как Каменный Амбар, Устье, Сарым-Саклы, Левобережное и других. Состав хромшпинелидов в шлаках демонстрирует незначительный разбег по основным компонентам: Cr, Fe, Al, Mg (см рис. 2.9). Такая геохимическая специализация весьма характерна для хромитовых месторождений и акцессорных хромшпинелидов из ультрабазитов Главного Уральского разлома и массивов Восточно-Уральской линии разломов [Зайков и др., 2009]. При этом характер зональности и распределения многих элементов в хромите в целом соответствует природным аналогам.

LA-ICP-MS анализ показал наличие в шлаках высоких содержаний P и P3Э, что может свидетельствовать об использовании известковых и костных флюсов [Анкушев и др., 2018]. Особенно высокие содержания Zn, As, Sb и P3Э зафиксированы в образцах поселения Устье. Эти различия в составе минерала указывают на использование в поселении Устье иного типа руды и, возможно, иной технологии выплавки металла, чем на поселениях Сарым-Саклы, Каменный Амбар и Левобережное. Вероятно, руды были связаны с разработкой зоны окисления полиметаллической рудной ассоциации, и на Устье активнее применялись флюсы и легирование путем добавления мышьяковых руд в плавку.

Изучение элементов примесей в реликтовых и новообразованных халькозине и ковеллине сульфидсодержащих шлаков методом LA-ICP-MS позволило установить вариации

их состава [Artemyev, Ankushev, 2019]. В них представлен широкий спектр халькофильных, сидерофильных и благороднометалльных элементов.

Железо наиболее распространенный элемент в сульфидах шлаков, оно входит в виде примеси в минералы групп халькозина и ковеллина. В сульфидах Зауралья отмечаются высокие содержания железа. Так в сульфидах Каменного Амбара, Коноплянки и Кацбах 6 содержание железа в среднем составляют 1–3 %, в отдельных случаях достигая 22 %.

По содержаниям **мышьяка** в сульфидах выделяются низкомышьяковистый тип с содержаниями меньше 30 ppm, характерен для шлаков алакульской культуры с поселений Зауралья (Каменный Амбар, Коноплянка, Кацбах 6). Высокомышьяковистая группа с содержаниями свыше 1.0 % представляет собой искусственно легированные мышьяком шлаки культур позднего бронзового века, где часто в виде включений присутствуют собственные арсениды меди. К таковым относятся образцы поселения Устье. Мышьяк в природных объектах часто связан с сульфидными рудами гидротермального генезиса, локализованных в ультрабазитах. Обычно сульфиды таких руд содержат мышьяк в пределах 500–5000 ppm. Это связано со случайным попаданием небольших количеств мышьяковистых минералов из зоны окисления и вторичного обогащения. Более высокие содержания говорят об искусственном добавлении мышьяковистых минералов (реальгар, аурипигмент, эритрин и др.), что также подтверждается повышенными содержаниями таких элементов как Co, Ni и Sb, связанные с арсенидной минерализацией.

По содержанию **селена** выделяется две основные группы. Низкоселенистые сульфиды с содержаниями ниже 100 ppm характерны для поселения Устье и Кацбах 6. Высокие содержания селена свыше 1000 ppm в сульфидах шлаков установлены на поселениях Каменный Амбар и Коноплянка, в некоторых случаях достигая 0.7 мас. %. Селен и теллур являются важными индикаторами в сульфидах. Селен в природных объектах чаще всего приурочен к зоне окисления колчеданных месторождений в базальтовых и базальт-риолитовых комплексах, где они часто концентрируются в зоне окисления [Belogub et al., 2008; Bullok, 2018]. Высокие концентрации селена в пределах сотен и первых тысяч ppm обычно приурочены к высокотемпературным халькопиритам [Maslennikov et al., 2018; Викентьев и др., 2019]. Ультравысокие концентрации селена, достигающие 0.5 %, установлены в сульфидах колчеданных месторождений кипрского типа [Martin et al., 2018]. Однако, основное обогащение селеном вторичных сульфидов на большинстве месторождений связано с гипергенезом [Belogub et al., 2008]. В сульфидах Каменного Амбара и Коноплянки по высокому содержанию селена и теллура, установлен единый источник рудного сырья. Однако это рудопоявление до настоящего времени не известно. Геохимические особенности руд позволяют предположить зону окисления колчеданного

месторождения кипрского типа или скарнового месторождения в базитовых комплексах (высокий селен и кобальт при низком никеле и серебре).

Сурьма также может замещать серу в сульфидах или в виде микровключений сурьмянистых минералов входить в состав сульфидов. По ее содержаниям в сульфидах шлаков выделяется две группы: низкосурьмянистая, с содержаниями ниже 10 ppm, и высокосурьмянистая с содержаниями доходящими до 650 ppm. Высокие содержания сурьмы характерны для легирования и отражают привнос сторонних легирующих добавок, что отражается в корреляции с As, Co, и Ni. К таковым относятся образцы Устья.

Кобальт и никель широко представлены в сульфидах шлаков, где условно можно выделить три группы. В природе по геохимическим особенностям эти элементы могут быть как схожи, например в ультрабазитах с высокими содержаниями Co и Ni, так и резко отличаться – например высокие содержания Co и отсутствие Ni характерны для колчеданных месторождений на базальтовом субстрате. Так к низкокобальтовой и низконикелевой группе с содержаниями меньше 20 ppm относятся шлаки с поселения Кацбах 6. В группу высококобальтовых (свыше 20 ppm) и низконикелевых (меньше 20 ppm) сульфидов относятся поселения Каменный Амбар и Коноплянка. В группу высококобальтовых и высоконикелевых сульфидов относятся естественно или искусственно легированные мышьяком шлаки с поселений Устье.

Кобальт, никель и сурьма, часто коррелируют между собой и мышьяком. Повышенные содержания сурьмы, часто связаны с легированной мышьяком медью, что характерно для поселений Устье. Однако повышенные количества кобальта при относительно низких никеля и мышьяка, часто являются маркерами колчеданных и скарновых месторождений в базальтах. К таким относятся сульфиды Каменного Амбара и Коноплянки.

Серебро, несмотря на широкие вариации содержания в сульфидах, также может являться индикаторным элементом. В изученных шлаках по содержанию серебра можно выделить две основные группы. Низкосеребряные сульфиды с содержаниями меньше 30 ppm характерны для Каменного Амбара, Коноплянки. Высокосеребряная группа с содержаниями 50–500 ppm характерна для поселений Устье, Кацбах 6.

Барий – элемент, который может образовывать сульфиды или находится в виде включений барита. Низкие содержания бария меньше 50 ppm характерны для сульфидов из шлаков Каменного Амбара, Коноплянки, Устья. Отличаются образцы с поселения Кацбах 6, с содержаниями бария иногда превышающими 0.5 %. Барий может являться индикатором полиметаллических руд или медистых песчаников с высокими содержаниями барийсодержащих минералов. К таковым относятся медистые песчаники Приуралья и обогащенные песчаники Нигерии [El-Nafaty, 2017]. Ультравысокие содержания бария в

поселениях Кацбах 6 могут свидетельствовать о преднамеренном использовании барита в качестве флюса.

Наименьшие значения содержаний **свинца**, обычно не превышающие 10 ppm, характерны для Каменного Амбара, Коноплянки. Чуть больше свинца в пределах 10–100 ppm содержится в сульфидах шлаков Устья, Кацбах 6. Аналогичным свинцу закономерностям подчиняется **висмут**, но его содержания на порядок меньше.

Серебро, в количествах превышающих десятки ppm, довольно распространенная примесь в сульфидах медистых песчаников, откуда оно попадает в сульфиды шлаков, а затем в медные слитки. Однако в VMS месторождениях его содержания минимальны или практически отсутствуют. Свинец также распространен во многих поселениях.

Цинк в сульфидах шлаков содержится в незначительных количествах и его значения лежат в пределах 4–40 ppm. Однако при этом наблюдается широкий разброс значений в пределах одного объекта, достигающий несколько порядков. Так на Каменном Амбаре, отдельные значения достигают 0.1–0.2 %. Повышенные концентрации цинка и олова, часто связаны с колчеданными месторождениями в вулканогенных комплексах и полиметаллическими рудами в вулканогенно-осадочных формациях [Artemyev, Ankushev, 2019].

Сульфидсодержащие шлаки, обнаруженные на алакульском горизонте поселений Каменный Амбар и Коноплянка, получены при переделе сульфидного или смешанного окисленно-сульфидного рудного протолита. Этот факт подтверждает наличие реликтовых обломков вторичных сульфидов в образцах, новообразованных сульфидных капель, а также общая геохимическая специализация, выраженная в повышенных содержаниях Co, Mo, Se, и низких Ni, As, Cr, V. Отсутствие кварца исключает использование сульфидных руд, приуроченных к кварцевым жилам. Отсутствие хромшпинелидов и реликтов серпентинитов, крайне низкая кремнистость шлаков говорит об использовании богатых или массивных медных руд, которые могли быть приурочены к зоне вторичного сульфидного обогащения колчеданных, скарновых или медно-порфировых месторождений. Минеральный состав сульфидных капель и обломков представлен сростаниями халькозина и ковеллина, часто со значимыми примесями Fe. Высокое содержание железа в шлаке может быть также объяснено присутствием в рудах оксидов и гидроксидов железа их фрагментов «железной шляпы».

Генезис зауральских стекловатых шлаков алакульского поселения Кацбах 6 является дискуссионным. Близкое расположение поселения к руднику Воровская яма, разрабатывавшемуся также в алакульское время, подразумевает использование окисленных медных руд с ультабазитовой ассоциацией. При этом в образцах поселения фиксируется большое количество обломков кварца, сульфидов и барита, который мог использоваться в

качестве флюса. Шлаки поселения Кацбах 6 по минеральному составу и структурным особенностям сходны с образцами со срубных Приуральских памятников [Кузьминых, 2004].

В целом, связь между рудным протолитом и металлургическими шлаками можно выразить с помощью основных минералого-геохимических индикаторов (табл. 4.2).

Из сульфидов на Южном Зауралье использовались преимущественно ковеллин-халькозиновые руды, редко с включениями борнита. Вторичные сульфиды меди широко распространены в зоне вторичного сульфидного обогащения многих медных месторождений Урала – колчеданных, скарновых и кварц-сульфидных [Belogub et al., 2008]. В Зауралье использование сульфидов было распространено не очень широко, что возможно связано с более глубоким уровнем залегания минерализации. В связи с этим лишь на некоторых поселениях установлены крупные фрагменты или капли сульфидов, преимущественно характерных для алакульской и более поздних культур бронзового века. При наличии в ковеллин-халькозиновой руде борнита, он также попадал в шлак. Специальное использование борнитовых руд не зафиксировано. В Зауралье борнит установлен в образцах поселений Кацбах 6, однако сульфидных проявлений с такой минерализацией пока не установлено. Так находящийся в 10 км рудник Воровская яма связан с ультрабазитами с другой геохимической специализацией руд.

Таблица 4.2.

Основные индикаторные признаки древних металлургических шлаков Южного Зауралья

Рудный протолит	Окисленные малахит-азуритовые руды в ультрабазитах	Халькозин-ковеллиновые руды зоны вторичного сульфидного обогащения	
Минералогические индикаторы	Реликты серпентинитов и хромшпинелидов	Реликты ковеллин-халькозиновых руд	
Макрогеохимические индикаторы	Большее количество литофильных элементов и меньше – железа	Меньшее количество литофильных элементов и больше – железа	
Микрогеохимические индикаторы	Высокие содержания Cr, Ni, As	Высокие содержания Se, Co, Mo	
Археологическая принадлежность	Синташтинско-петровский период	Срубно-алакульский период	
Металлургический шлак	Хромитсодержащий	Сульфидсодержащий	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было выделено два основных типа древних металлургических шлаков Южного Зауралья: хромитсодержащие и сульфидсодержащие. Для обоих типов характерно присутствие новообразованного фаялита и оксидов железа. Хромитсодержащие разновидности отличаются крупными зональными зернами фаялита, в центре кристалла переходящими в форстерит; присутствием реликтов хромшпинелидов и серпентинитов, высоким содержанием хрома, никеля в шлаке и мышьяка в расплавных включениях. Сульфидсодержащие разновидности выделяются наличием цепочечных кристаллов фаялита; присутствием реликтовых обломков и капель сульфидов; повышенными содержаниями кобальта, молибдена в шлаке и селена в сульфидах. Установлено, что хромитсодержащий тип соответствует синташтинско-петровскому периоду Зауральских памятников (2000–1700 лет до н.э.), сульфидсодержащий тип распространен весьма ограниченно и встречены в срубно-алакульском слое поселения Каменный Амбар и Коноплянка (1700–1300 лет до н.э.).

Оливины шлаков, кристаллизующиеся из металлоносного расплава, значительно отличаются по содержанию элементов-примесей от природных глубинных аналогов. В целом, значения 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 и распределения многих элементов в минерале в целом соответствует природным аналогам. Mg проявляет обратную зависимость с Fe, что является типичным. Распределение некоторых элементов-примесей демонстрирует ярко выраженную зональность, коррелирующую с чисто фаялитовой и фаялит-форстеритовой фазами. В железистых зонах концентрация Mn выше, чем в более магнезиальных, однако на границе фаялитовой каймы–стекла содержание марганца незначительно снижается. Среди элементов-примесей наиболее информативными и проявляющими наиболее чёткую зональность являются Ni и Co, по характеру распределения полностью идентичные Mg и тяготеющие к центральной форстеритовой зоне. Фаялитовая кайма принципиально не обогащена какими-либо примесями по сравнению с другими фазами, но содержит большие концентрации элементов, характерных для стекла. Нехарактерные для минерала повышенные содержания PЗЭ и неравномерное распределение их в зерне свидетельствует о захвате микровключений стекла оливином при кристаллизации. Включения новообразованного магнетита концентрируют в себе Cr, V, отчасти Ti. К стеклу шлака приурочены литофильные элементы, такие как Li, Ca, Al, Na, K, Sc, Ti, Ga, Nb, P, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, U и PЗЭ. К фазе металлической меди приурочены повышенные содержания Zn и As.

Проведенные анализы рамановского рассеяния показали, что изоморфная смесимость Fe-Mg в оливинах древних металлургических шлаков влияет на положение (ширину) самых интенсивных линий около 815 и 840 см^{-1} связанных с модами $\nu_1 + \nu_3$ (SiO_4). В результате картирования зонального оливина в спектре рамановского рассеяния установлены 3 зоны кристалла: центральная, промежуточная и периферийная. Центральная зона формировалась относительно продолжительное время и характеризуется повышенным содержанием форстеритового минала, соответственно характерные пики спектра рамановского рассеяния оливина в ней выражены наиболее ярко и имеют высокую интенсивность. Наиболее интересной является зона «провала» в промежуточной зоне, где не фиксируются характерные для оливина пики. В тонкой периферийной зоне присутствуют характерные для оливина пики рамановского рассеяния, однако они имеют слабую интенсивность и могут быть вызваны мелкими кристаллитами оливина, формирующимися по границам кристалла. EBSD-картирование подтвердило значительную дефектность минерала каймы, возникшую вследствие захвата кристаллом неструктурных примесей из стекла при быстром застывании расплава шлака.

В результате исследования текстурных особенностей оливиновых хромитсодержащих шлаков, морфологии и зональности зёрен оливина установлена следующая схема кристаллизации: сначала из расплава формируется фаялит с бóльшим 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. В качестве реликтов первичного рудного протолита остаются неизменные зерна хромшпинелидов и частично оплавленные обломки серпентинитов. Температура плавления хромитсодержащих шлаков поселения Каменный Амбар по экспериментальным данным составляла 1250-1285°C.

Процесс кристаллизации сульфидсодержащих шлаков проходил, по-видимому, быстрее, поэтому его схема немного проще. Сначала из расплава формировались цепочки скелетных кристаллов фаялита, затем ксеноморфные агрегаты вюстита и магнетита, в конце проходит закалка стекла и затвердевание металлических фаз меди и бронз. Реликтовые включения здесь представлены обломками, либо переплавленными корольками сульфидных руд.

В составе оливинов древних металлургических шлаков выделен ряд индикаторных элементов, указывающих на источник используемых руд (Ni, Co, Cr, Zn, As, Sb) и особенности технологического процесса, в частности, использование флюсов. 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.

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 ультрабазитам. Минеральный состав руд был представлен преимущественно малахитом и азуритом. Большинство разрабатываемых месторождений приурочены к ультрабазитовым массивам Главного Уральского и Восточного Уральского разломов, что подтверждается сходным составом хромшпинелидов. Сульфидсодержащие разновидности алакульского периода, соответствуют переработке медных руд из зоны вторичного сульфидного обогащения с меньшей долей литофильного субстрата, что нашло отражение в минеральном и химическом составе шлака. Состав руд был представлен халькозином и ковеллином, возможно в смеси с окисленными рудами. Источниками руд являлись месторождения различных геодинамических обстановок: колчеданные, скарновые, медно-порфировые. Наличие мышьяковистых бронз, высокие содержания As в оливинах и валовых анализах некоторых поселений бронзового века, например, таких как Устье свидетельствует об искусственном добавлении легирующих компонентов на стадии рудной шихты.

Таким образом, было определено несколько критериев для установления источников сырья древней металлургии:

1. Минералого-петрографические: наличие в хромитсодержащих шлаках реликтов серпентинитов и хромшпинелидов, а в сульфидсодержащих – реликтов сульфидов.

2. Геохимические: общая Ni-As ассоциация хромитсодержащих шлаков, Co-Se-Mo ассоциация сульфидсодержащих шлаков.

3. Микрогеохимические: высокие содержания Se в реликтах сульфидов, крупные примеси As, Sb, Pb, высокие содержания Са, Р и РЗЭ в стекле и основных минералах.

Установленные общие критерии и их частные случаи можно применять не только для объектов Южного Зауралья, но их разнообразных археологических памятников Евразии и мира.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анкушев М.Н., Зайков В.В., Котляров В.А. Турмалин из медных руд поселения бронзового века Каменный Амбар (Южное Зауралье) и возможные источники металлургического сырья // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 81-86.
2. 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.
3. Анкушев М.Н., Юминов А. М., Зайков В.В. Медные рудники Таш-Казган, Никольский и Кураминский (Южный Урал) // Геоархеология и археологическая минералогия-2016. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С. 108-112.
4. 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.
5. 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.
6. Анкушев М.Н., Файзуллин И.А., Блинов И.А. Металлургические шлаки поселения позднего бронзового века Родниковое // Геоархеология и археологическая минералогия. 2019. Т. 6. С. 98-102.
7. Артемьев Д.А., Мелекесцева И.Ю., Третьяков Г.А. Геологическое строение и состав рудовмещающей толщи Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал): новые данные // Металлогения древних и современных океанов. 2016. № 22. С. 110-116.
8. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
9. Белогуб Е.В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Санкт-Петербургский государственный университет. Миасс, 2009. 537 с.
10. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В. Петрография технического камня. (Химико-минералогический состав и структуры главнейших его представителей). М., Изд. Акад. наук СССР, 1952. 583 стр.
11. 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.
12. 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.
 13. Блинов И.А. Минералы зоны окисления Еленовского медно-порфирового месторождения, Южный Урал // *Минералогия*. 2019. Т. 5. № 2. С. 37-48.
 14. Богданов С.В. Эпоха меди степного Приуралья. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 286 с.
 15. Богданов С.В. Систематика комплексов древнейшей культуры востока Понто - Каспийских степей в контексте проблемы трансферта горно - металлургических традиций в Северную Евразию // *Stratum plus. Археология и культурная антропология*. 2017. № 2. С.133-158.
 16. Богданов С.В., Ткачев В.В., Юминов А.М., Авраменко С.В. Геоархеологическая система исторических медных рудников Приуралья (Каргалинского) степного ГМЦ // *Геоархеология и археологическая минералогия*. 2018. Т. 5. С. 121-133.
 17. Бушмакин А.Ф., Зайков В.В. Еленовское медно-турмалиновое месторождение – вероятный источник руды для медеплавильного производства Аркаима // *Уральский минералогический сборник*. 1997. № 7. С. 221-232.
 18. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Химическая формула и кристаллохимическая характеристика меланоталлита, Cu_2OCl_2 // *Зап. РМО*, 1982, часть 111, вып. 5. С. 562-565.
 19. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности большого трещинного Толбачинского извержения // *Вулканология и сейсмология*. 2012. № 5. С. 3.
 20. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксталяционной минерализации // *Вулканология и сейсмология*. 2016. № 2. С. 3.
 21. Викентьев И.В., Белогуб Е.В., Молошаг В.П., Еремин Н.И. Селен в колчеданных рудах // *Доклады Академии наук*. 2019. Т. 484. № 3. С. 320-324.
 22. Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Наркевский Е.В., Густайтис А.Н., Садчикова Т.А., Горькова Н.В., Савичев А.Т., Люткевич А.Д., Дара О.М. Влияние гидротермально-метасоматических процессов на формирование современных сульфидных руд в карбонатных донных осадках срединно-атлантического хребта (19-20°с.ш.) // *Литология и полезные ископаемые*. 2017. № 5. С. 387-408.
 23. Габлина И.Ф., Попова Е.А., Садчикова Т.А., Савичев А.Т., Горькова Н.В., Оськина Н.С., Хусид Т.А. Гидротермально-метасоматические изменения карбонатных донных

- осадков поля Ашадзе-1 (13° с.ш. срединно-атлантического хребта) // Геология рудных месторождений. 2014. Т. 56. № 5. С. 399.
24. Генинг В.Ф., Зданович Г.Б., Генинг В.В. Синташта. Челябинск, 1992. 408 с.
 25. Горбунов В.С. Абашевская культура Южного Приуралья. Уфа, 1986. 96 с.
 26. Государственная геологическая карта Российской Федерации и сопредельной территории республики Казахстан. Новая серия. Карта дочетвертичных образований, масштаб: 1:1000000, составлена: ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2001 г., редактор: Козлов В.И.
 27. Григорьев С.А. Исследование металлургических шлаков синташтинской культуры эпохи бронзы Южного Урала // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 1999. № 1. С. 171–180.
 28. Григорьев С.А. Спектральный анализ шлаков эпохи поздней бронзы Поволжья и Оренбургского Приуралья // Археологические памятники Оренбуржья. 2004. Вып. VI. С. 46-54.
 29. Григорьев С.А., Дунаев А.Ю., Зайков В.В. Хромшпинелиды как индикатор источника медных руд для древней металлургии // Доклады РАН, 2005. Т. 400. № 2. С. 228-232.
 30. Григорьев С.А. Металлургическое производство в Северной Евразии в эпоху бронзы. Челябинск: Цицеро, 2013. – 660 с.
 31. Гутков А.И. Разведочные работы в долине р. Зингейки в 1988 г. Челябинск, 1989. Фонды ЛАИ ЧелГУ.
 32. Дегтярева А.Д. История металлопроизводства Южного Зауралья в эпоху бронзы. Новосибирск: Наука, 2010. 162 с.
 33. Древнее Устье: укрепленное поселение бронзового века в Южном Зауралье: коллект. моногр. / отв. ред. Н. Б. Виноградов; науч. ред. А. В. Епимахов. — Челябинск: АБРИС, 2013. — 482 с.
 34. Епимахов А.В., Хэнкс Б., Ренфрю К. Радиоуглеродная хронология памятников бронзового века Зауралья // Российская археология. 2005. № 4. С. 92-102.
 35. Епимахов А.В. Алакульская культура. В книге: Епимахов А.В., Боталов С.Г., Мосин В.С., Котов В.Г., Морозов Ю.А., Обыденнов М.Ф., Федоров В.К., Круглов Е.А., Савельев Н.С., Зубов С.Э., Мажитов Н.А., Юсупов Р.М., Дыбо А.В., Надршина Ф.А., Овсянников В.В. История башкирского народа. В 7-ми томах. Москва, 2009. С. 105-122.
 36. Зданович Г.Б. Бронзовый век Урало-Казахстанский степей. Свердловск, 1988. 184 с.
 37. Жауымбаев С.У. Древние медные рудники в Центральном Казахстане. В книге: Бронзовый век в междуречье Урал-Иртыш. Челябинск, 1984. С. 113-120.

38. Зайков В.В., Зданович Г.Б., Юминов А.М. Медный рудник бронзового века «Воровская яма» на Южном Урале // Россия и Восток: проблемы взаимодействия. Материалы конференции. Челябинск: ЧГУ, 1995. С. 157–162.
39. Зайков В.В., Юминов А.М., Дунаев А.Ю., Зданович Г.Б., Григорьев С.А. Геолого-минералогические исследования древних медных рудников на Южном Урале // Археология, этнография и антропология Евразии. 2005. № 4 (24). С. 101-114.
40. Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю., Артемьев Д.А., Юминов А.М., Симонов В. А., Дунаев А.Ю. Геология и колчеданное оруденение южного фланга Главного Уральского разлома. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. 375 с.
41. Зайков В. В., Юминов А.М., Зайкова Е.В., Таиров А.Д. Основы геоархеологии учебное пособие. Под ред. В. В. Масленникова. М-во образования и науки Российской Федерации, Южно-Уральский гос. ун-т, Фил. в г. Миассе, Каф. "Геология". Челябинск, 2011. 264 с.
42. Зайков В.В., Юминов А.М., Ткачев В.В. Медные рудники, хромитсодержащие медные руды и шлаки Ишкининского археологического микрорайона (Южный Урал) // Археология, этнография и антропология Евразии. 2012. № 2 (50). С. 37-46.
43. 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.
44. Зайков В.В., Юминов А.М., Зданович Г.Б., Носкевич В.В. Древние медные рудники в гипербазитах Урала (на примере рудника Воровская яма) // Геоархеология и археологическая минералогия. 2014. № 1. С. 103-107.
45. Зайков В.В., Таиров А.Д., Зайкова Е.В., Юминов А.М., Котляров В.А. Благородные металлы в рудах и древних золотых изделиях Центральной Евразии. Челябинск: Каменный пояс, 2016. 320 с.
46. Зданович Г.Б., Батанина И.М. Аркаим – «Страна городов». Пространство и образы. Челябинск: Изд-во Крокос, 2007. 260 с.
47. Крижевская Л.Я. Раннебронзовое время в Южном Зауралье. Л., 1977. 160 с.
48. Кузьмина Е.Е. Периодизация могильников Еленовского микрорайона андроновской культуры. Памятники каменного и бронзового веков Евразии. М. Наука. 1963. С. 84-92.
49. Кузьминых С.В. Metallurgy of copper: study of technology. In: Caragaly, vol. III: Seliще Горный: Technology of copper metallurgical production: Archaeobiological studies / Ed. and Sci. Ed. E.N. Chernykh. M. Languages of Slavic Culture, 2004. 320 p.

50. Кузнецов П.Ф., Семенова А.П. Памятники потаповского типа // История Самарского Поволжья с древнейших времен до наших дней. Самара, 2000. С.122-151.
51. Купцова Л.В., Моргунова Н.Л., Салугина Н.П., Хохлова О.С. Периодизация срубной культуры Западного Оренбуржья по археологическим и естественно-научным данным // Археология, этнография и антропология Евразии. 2018. Т. 46. № 1. С. 100-107.
52. Ланда Э. А., Багдасаров Э. А., Марковский Б. А., Хотина М.И. Об особенностях химического состава оливинов вулканогенных ультрамафитов Меймеча-Котуйского региона и Камчатки. Записки Всесоюзного минералогического общества. 1978. CVII(3). С. 280–290.
53. Леснов Ф.П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в оливинах. Записки Российского минералогического общества. 2000. 129(6) С. 88–103.
54. Макурова М.Р., Петров Ф.Н. Аркаим – «Страна городов». Путеводитель по «бронзовому кольцу России». Заповедник «Аркаим». Челябинск: АБРИС, 2017. 55 с.
55. Маргулан А. Х. Джезказган — древний металлургический центр (городище Милы-Кудук) // Археологические исследования в Казахстане. Алма-Ата, 1973. С. 3–42.
56. Матюшин Г.Н. Энеолит Южного Урала. М., 1982. 328 с.
57. Мелекесцева И.Ю., Зайков В.В. Руды Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал). Науч. изд. Миасс, 2003. 124 с.
58. Мелекесцева И.Ю. Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М.: Наука, 2007. 245 с.
59. Минералы. (1972) Силикаты с одиночными и сдвоенными кремнекислородными тетраэрами. III(I). М., Наука, 883 с.
60. Моргунова Н.Л. Приуральская группа памятников в системе волжско-уральского варианта ямной культурно-исторической области. Оренбург, 2014. 348 с.
61. Моргунова Н.Л., Васильева И.Н., Кулькова М.А., Рослякова Н.В., Салугина Н.П., Турецкий М.А., Файзуллин А.А., Хохлова О.С. Турганикское поселение в Оренбургской области. Оренбург: ОГАУ, 2017. 300 с.
62. Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
63. Петров Ф.Н., Анкушев М.Н., Медведева П.С. Материальные свидетельства технологических процессов в культурном слое поселения левобережное (Синташта II): опыт функционального подхода // Magistra Vitae: электронный журнал по историческим наукам и археологии. 2018. № 1. С. 112-147.

64. Петров Ф.Н. Доклад на тему «Новые данные по металлургии эпохи бронзы: материалы поселения Левобережное (Синташта II)» // Геоархеология и археологическая минералогия – 2019. Миасс. Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2019.
65. Петрова Л. Ю. 2004. Поселение эпохи бронзы Лебяжье VI (публикация материалов охранных раскопок) // Вестник Челябинского пед. ун-та. Сер. 1. Исторические науки 2. С. 181–206.
66. Пилюгин А.Г., Таловина И.В., Воронцова Н.И., Рыжкова С.О., Мезенцева О.П. Характер распределения редкоземельных элементов в рудах Еловского и Буруктальского гипергенных никелевых месторождений // Записки Горного института. 2012. Т. 196. С. 31-35.
67. Римская-Корсакова М.Н. Геохимия редкоземельных элементов в гидротермальных сульфидных минералах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Москва, 2005. 129 с.
68. Рудницкий В.Ф. Основы учения о полезных ископаемых: Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Уральской государственной горно-геологической академии, 1997. 194 с.
69. Савельев Д.Е. Хромиконосность гипербазитовых массивов Южного Урала. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / ГОУВПО "Пермский государственный университет". Пермь, 2012. 409 с.
70. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Недра», 1976. 688 с.
71. Сначёв А.В., Пучков В.Н., Савельев Д.Е., Сначёв В.И. Геология Арамильско-Сухтелинской зоны Урала. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2006. 176 с.
72. Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В. Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизменённого кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита. Геология и геофизика, 2005, 56(1–2). С. 337–360.
73. Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарьгин В.В., Kalugin V.M. Пирогенный метаморфизм (Ред. Г.Г. Лепезин). Новосибирск, Наука, 2005, 281 с.
74. Старовойтов А. В. Интерпретация георадиолокационных данных. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. 192 с.
75. Татаринцов С.И. Новые данные о древних медных рудниках Донбасса // Археологические открытия в СССР 1976 года. М.: Наука, 1977. С. 378-379.
76. Ткачев В.В. Степное Приуралье на рубеже эпох средней и поздней бронзы. Челябинск, 2006.

77. Ткачев В.В. Степи Южного Приуралья и Западного Казахстана на рубеже эпох средней и поздней бронзы. Актобе, 2007.
78. Ткачев В. В. Ишкининский археологический микрорайон эпохи бронзы: структура, периодизация, хронология // Краткие сообщения Института археологии РАН. Вып. 225. 2011. С 220-230.
79. Ткачев В.В. Формирование культурного ландшафта Уральско-Мугоджарского региона в позднем бронзовом веке: освоение меднорудных ресурсов и стратегия адаптации к условиям горно-степной экосистемы // Stratum plus. Археология и культурная антропология. 2017. № 2. С.206-230.
80. Ткачев В.В. Ишкининский горнорудный комплекс эпохи бронзы на Южном Урале в контексте радиоуглеродного датирования // Археология, этнография и антропология Евразии. 2019. Т. 47. № 3. С. 38-47.
81. Тютев Я.М., Анкушев М.Н., Блинов И.А. Минералогические особенности медного месторождения Таш-Казган (Южный Урал, республика Башкортостан) // Металлогения древних и современных океанов – 2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 215-218.
82. Филатов С.К., Разумеенко М.В., Вераксина Т.В., Вергасова Л.П., Грунин В.С. Моделирование процесса образования минералов из вулканических газов методом химических транспортных реакций // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Материалы первой сессии Камчатского отделения ВМО, Петропавловск-Камчатский. 1992. С. 62-67.
83. Шавалеев Р. Р., Белогуб Е. В., Хворов П. В., Котляров В. А. Корнваллит из древнего Никольского рудника (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 2001. История месторождения и эволюция рудообразования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. С. 174-177.
84. Черников С.С. 1949. Древняя металлургия и горное дело Западного Алтая. Алма-Ата, 112 с.
85. Черников С.С. Восточный Казахстан в эпоху бронзы. Материалы и археологические исследования в СССР № 88. 1960. 285 с.
86. Черных Е.Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М. Наука, 1970. 181 с.
87. Черных Е.Н., Кузьминых С.В. Древняя металлургия Северной Евразии (Сейминско-Турбинский феномен). М. Наука, 1989. 320 с.
88. Черных Е.Н., Лебедева Е.Ю., Кузьминых С.В, Луньков В.Ю., Горожанин В.М., Горожанина Е.Н., Овчинников В.В., Пучков В.Н. Каргалы. Том I. Геолого-

- географические характеристики. История открытий, эксплуатации и исследований. археологические памятники. Монография. Москва, 2002. 112 с.
89. Чесноков Б.В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение десятое - обзор результатов за 1982-1996 гг.) // Уральский минералогический сборник. 1997. № 7. С. 5-32.
 90. Чухарева Н. С. Сравнительный анализ хромшпинелидов из обломков пород и металлургических шлаков поселений бронзового века (Южный Урал) // Уральский минералогический сборник. № 16. Миасс-Екатеринбург: ИМин УрО РАН, 2009. С. 182-185.
 91. Шарапова С.В., Краузе Р., Молчанов И.В., Штоббе А., Солдаткин Н.В. Междисциплинарные исследования поселения Коноплянка в Южном Зауралье: предварительные результаты // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: История, филология. 2014. Т. 13. № 3. С. 101-109.
 92. Юминов А. М., Зайков В. В. Никольское месторождение серебряно-медных руд (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2009. Модели рудообразования и оценка месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 194–197.
 93. Юминов А.М., Зайков В.В., Коробков В.Ф., Ткачев В.В. Добыча медных руд в бронзовом веке в Мугоджарах // Археология, этнография и антропология Евразии. 2013. № 3 (55). С. 87-96.
 94. Юминов А. М., Носкевич В. В. Геолого-минералогические и геофизические исследования древнего медного рудника Новониколаевский (Южный Урал) // Геоархеология и археологическая минералогия – 2014. Миасс, ИМин УрО РАН, 2014. С. 108–114.
 95. Юминов А. М., Анкушев М. Н., Рассомахин М. А. Древний медный рудник Новотемирский (Южный Урал) // Геоархеология и археологическая минералогия – 2015. Миасс, ИМин УрО РАН, 2015. С. 78–81.
 96. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. 336 с.
 97. Addis A., Angelini I., Nimis P., Artioli G.. Late Bronze Age Copper Smelting Slags from Luserna (Trentino, Italy): Interpretation of the Metallurgical Process. *Archaeometry* 58, 2016, 96-114. <https://doi.org/10.1111/arcm.12160>.
 98. Allibert, M. Slag atlas / edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). 2nd ed. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 616 p.

99. 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. *Can. Mineral.* 2018, 56, 883–904. doi.org/10.3749/canmin.1800025
100. Artioli, G.; Angelini, I.; Tecchiati, U.; Pedrotti, A. Eneolithic copper smelting slags in the Eastern Alps: Local patterns of metallurgical exploitation in the Copper Age. *J. Archaeol. Sci.* 2015, 63, 78–83. doi:10.1016/j.jas.2015.08.013
101. Bachmann H. G. *The Identification of Slags from Archaeological Sites.* Routledge, 1982. 80 p.
102. Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals. *Ore Geol. Rev.*, 2008, 33, 239–254. doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.03.008
103. Bourgarit D. Mineralogy of slags: a key approach for our understanding of ancient copper smelting processes // *EMU Notes in Mineralogy.* Vol. 20, 2019, Chapter 5, 203–231 doi.org/10.1180/EMU-notes.20.5
104. Bowen N.L., Schairer J.F. The system FeO-SiO₂. *Am. Jour. Sci.*, **1932**, 24, 177-213.
105. Bowen N.L., Posnjak D E. The system CaO-FeO-SiO₂. *Am. Jour. Sci.*, 1933, 26, 193-284.
106. Bowen N.L., Schairer J.F. The system MgO-FeO-SiO₂. *Am. Jour. Sci.*, **1935**, 26, 151-217.
107. Bullock L. A., Perez M., Armstrong J. G., Parnell J., Still J., Feldmann. J. Selenium and tellurium resources in Kisgruva Proterozoic volcanogenic massive sulphide deposit (Norway). *Ore Geol. Rev.*, 2018, 99, 411–424. doi:10.1016/j.oregeorev.2018.06.023
108. Caneva C., Giardino C. Extractive Techniques and Alloying in Prehistoric Central Anatolia: Experimental Methods in Archaeometallurgy // *Archaeometry* 94. Proceedings of the 29th International Symposium on Archaeometry. Ankara, 1994, 451–459
109. Chiarantini L.; Benvenuti M.; Costagliola P.; Fedi M. E.; Guideri S.; Romualdi A. Copper production at Baratti (Populonia, Southern Tuscany) in the early Etruscan period (9th–8th centuries BC). *J. Archaeol. Sci.* 2009, 36(7), 1626–1636. doi:10.1016/j.jas.2009.03.026
110. Chopelas A. Single Crystal Raman Spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *American Mineralogist*, 1991, 76(7), 1101-1109.
111. Craddock, P.T. *Scientific studies in early mining and extractive metallurgy* British Museum, 1980. 173 p.
112. Craddock P.T., Hughes M.J. *Furnaces and smelting technology in Antiquity.* British Museum, 1985. 244 p.
113. Craddock P.T. *Early Metal Mining and Production.* Edinburgh University press, 1995. Edinburgh, UK.

114. Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. <http://rruff.info>.
115. Donaldson C. H. An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1976, 57, 187–95. <https://doi.org/10.1007/BF00405225>
116. Dussubieux L., Golitko M., Bernard Gratuze, B. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. 358 p. doi:10.1007/978-3-662-49894-1.
117. El-Nafaty J.M. Geology and trace element geochemistry of the barite-copper mineralization in Gulani Area, NE Nigeria. *IOSR Journal of applied geology and geophysics*, 2017, 5(2). doi:10.9790/0990-0502020116
118. El-Rahman Y. A., Surour A. A., El Manawi A. H. W., Rifai M., Motelib A. A., Ali W. K., El Dougdoug A. M. Ancient Mining and Smelting Activities in the Wadi Abu Gerida Area, Central Eastern Desert, Egypt: Preliminary Results. *Archaeometry*, 2012, 55(6), 1067–1087. doi:10.1111/j.1475-4754.2012.00728.x
119. Epimakhov, A., Krause R. Relative and absolute chronology of the settlement Kamennyi Ambar / Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia). Bonn, *Frankfurter Archäologische Schriften* 23, 2013, 129–146.
120. Erb-Satullo N.L., Gilmour B.J.J., Khakhutaishvili N. Crucible technologies in the Late Bronze – Early Iron Age South Caucasus: copper processing, tin bronze production, and the possibility of local tin ores. *J. Archaeol. Sci.* 2015, 61, 260–276. doi.org/10.1016/j.jas.2015.05.010
121. Ettler V., Cervinka R., Johan Z. Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. *Archaeometry* 2009, 51(6), 987–1007.
122. Georgakopoulou M.; Bassiakos Y.; Philaniotou O. Seriphos surfaces: a study of copper slag heaps and copper sources in the context of Early Bronze Age Aegean metal production. *Archaeometry* 2011, 53(1), 123–145. doi:10.1111/j.1475-4754.2010.00529.x
123. Glascock M.D., Speakman R.J., Popelka-Filcoff R.S. (Eds.), **2007**. *Archaeological chemistry Analytical techniques and archaeological interpretation*. American Chemical Society, 968, **571 p.**
124. Grapes, R. *Pyrometamorphism*. 2010. 365 p. doi:10.1007/978-3-642-15588-8
125. Grigoriev S. *Metallurgical production in Northern Eurasia in the Bronze Age*. *Archaeopress Access Archaeology*: Germany, 2016. 832 p.

126. Faure F., Trolliard G., Nicollet C., Montel J. M. A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 145, 251–263.
127. Fodor R. V., Keil K. A komatiite-like lithic fragment with spinifex texture in the Eva meteorite: origin from a Supercooled impact-melt chondritic parentage. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1976, 29(1), 1-6.
128. Hauptmann, A. *The Archaeometallurgy of Copper - Evidence from Faynan, Jordan*. Springer, Berlin, 2007, 388 p.
129. Hunt Ortiz M.A. *Prehistoric mining and metallurgy in South West Iberian Peninsula*. BAR Archaeological Series 1188, 2003. 418 p.
130. Kierczak, J., Pietranik, A. Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie mountains, Southwestern Poland. *The Canadian Mineralogist*, 2011, 49(5), 1281–1296. doi:10.3749/canmin.49.5.1281
131. Kolesov BA, Tanskaya J V. Raman spectra and cation distribution in the lattice of olivines. *Mater Res Bull*, 1996, 31(8), 1035-1044. doi:10.1016/S0025-5408(96)00085-2
132. Koryakova L.N., Epimakhov A.V., 2014. *The Urals and Western Siberia in the Bronze and Iron Ages*. Cambridge university press, 384 p. DOI:10.1017/CBO9780511618451
133. Krause, R.; Koryakova, L.N. *Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the South Trans-Urals (Russia)*; Verlag Dr. Rudolf Habelt GmbH: Bonn, Germany, 2013, 352 p.
134. Krismer M., Töchterle U., Goldenberg G., Tropper P., Vavtar F. Mineralogical and petrological investigations of Early Bronze Age copper-smelting remains from the Kiechlberg (Tyrol, Austria). *Archaeometry*, 2012, 55(5), 923–945. doi:10.1111/j.1475-4754.2012.00709.x
135. Logvin V.N. *The Cemetery of Bestamak and the Structure of the Community // Complex Societies of Central Eurasia from the 3rd to the 1st Millennium BC: Regional Specifics in Light of Global Models / Journal of Indo-European Studies*. Monograph Series; 45. Eds. K.Jones-Bley & D.Zdanovich. Washington D.C., 2002. P. 189–201.
136. Martin A. J., McDonald I., MacLeod C. J., Prichard H. M., McFall, K. Extreme enrichment of selenium in the Apliki Cyprus-type VMS deposit, Troodos, Cyprus. *Mineralogical Magazine*, 2018, 82(03), 697–724. doi:10.1180/mgm.2018.81
137. Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R. R., Danyushevsky L. V., Herrington R. J., Ayupova N. R., Zaykov V.V., Lein A.Yu., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Tessalina S. G. Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: mineral and

- trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geol. Rev.*, 2017, 85, 64–106. doi:[10.1016/j.oregeorev.2016.09.012](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012)
138. Osborn E.F., Muan F.A. Ceramic Foundation 1960, Publ. by Orton jr. Columbus/Ohio.
139. Pelton A., Stamatakis M. G., Kelepertzis E.; Panagou T. The origin and archaeometallurgy of a mixed sulphide ore for copper production on the Island of Kea, Aegean Sea, Greece. *Archaeometry*, 2014, 57(2), 318–343. doi:10.1111/arc.12080
140. Potysz A., Kierczak J. (2019). Prospective (Bio)leaching of Historical Copper Slags as an Alternative to Their Disposal. *Minerals*, 9(9), 542. doi:10.3390/min9090542
141. Scheeres D. J. *Lunar and Planetary Science XXXVI. Image* (Rochester N.Y.), 2005, 5–6.
142. Tumiaty S., Casartelli P., Mambretti A. Martin S., Frizzo P. Rottoli M. The ancient mine of Servette (Saint- Marcel, Val d'Aosta, Western Italian Alps): a mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, 2005, 47, 317-340. doi:[10.1111/j.1475-4754.2005.00204.x](https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2005.00204.x)
143. Tylecote R.F., 1987. The early history of metallurgy in Europe. London: Longman, 424 p.
144. Valério P., Monge Soares A. M., Silva R. J. C., Araújo M. F., Rebelo P., Neto N., Santos R., Fontes T. Bronze production in Southwestern Iberian Peninsula: the Late Bronze Age metallurgical workshop from Entre Águas 5 (Portugal). *Journal of Archaeological Science*. 2013, 40(1), 439–451. doi:10.1016/j.jas.2012.07.020
145. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 2009, 95(1), 185–187. doi:10.2138/am.2010.3371
146. Woelk G., Gelhoit P., Bunk W., 1998. Reconstruction and operation of a Bronze Age copperreduction furnace. *Metallurgica Antiqua: in honour of Hans-Gert Bachmann and Robert Maddin*. Bochum: Deutschen Bergbaumuseum Bochum, 1998, № 72 (Der Anschnitt: Beiheft), 263—277.
147. Zambonini, F. *Mineralogia Vesuviana*. Second edition with Quercigh, 1935, 463 p
148. Zaykov V.V., Melekestseva I.Y., Zaykova E.V., Fellenger D., Motz D. Trace elements in ancient gold products with PGE microinclusions from archaeological sites of the Urals and North Black Sea region: LA–ICP–MS data. *Archaeometry*, 2018, 60, 1290-1305.