

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫХ МЕТОДОВ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Научная статья / Article

УДК 903-03«637»(470.55/.58)

[https://doi.org/10.14258/tpai\(2021\)33\(4\).-10](https://doi.org/10.14258/tpai(2021)33(4).-10)

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД, ИСПОЛЬЗОВАВШИХСЯ НА УКРЕПЛЕННОМ ПОСЕЛЕНИИ БРОНЗОВОГО ВЕКА УСТЬЕ-I (ЮЖНОЕ ЗАУРАЛЬЕ)

Иван Александрович Блинов¹, Николай Борисович Виноградов²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия, ivan_a_blinov@mail.ru, <https://orcid.org/00000-0001-7397-4760>

²Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, Россия, vinogradov_n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0434-6012>

Резюме. На укрепленном поселении бронзового века Устье-I (Южное Зауралье) были обнаружены металлические изделия из меди, мышьяковых и оловянных бронз, многочисленные обломки металлургических шлаков, а также обломки медных руд. По результатам ранних исследований среди металлических изделий преобладает чистая медь (53.4% находок), но также значимая часть имеет примесь мышьяка (25.4% находок), олова (13.6% находок) и обоих компонентов одновременно (7.6% находок). В шлаках одновременно встречается несколько легирующих компонентов образцов: Pb (50% случаев), As (49% случаев), Zn (40% случаев), Bi (38% случаев), Sn (7% случаев), Ni (4% случаев), Sb (1% случаев). Для выявления связи между поступающим сырьем и полученным металлом было исследовано 15 образцов руд. По размерности руды представлены «массивными» обломками размером от 5 мм до нескольких сантиметров, а также «дробленными» размером 2–3 мм. По минеральному типу руды делятся на малахитовые, азуритовые и бурожелезняковые. Минеральный и химический состав руд определялся методом растровой электронной микроскопии. Основными медными минералами являются малахит, азурит, второстепенным — хризоколла, редкими — халькопирит, куприт. Медь сорбируется на гидратированных слюдах, хлоритах, а также гидроксидах железа и марганца. В «дробленых» рудах выявлены обломки медного шлака. Во всех типах руд природные попутно-встречающиеся легирующие компоненты очень редки и представлены Pb и Zn. Эти элементы могут образовывать собственные минералы (моттрамит, минерал семейства плюмбогуммита) или выступают как примесь к малахиту (до 0.62 мас.% ZnO) и азуриту (до 1.12 ZnO и до 2.37 PbO), гидроксидам железа (до 2.66 ZnO и до 2.02 PbO) или гидроксидам марганца (до 0.41 ZnO и до 9.48 PbO). Примесей As и Sn не выявлено. Наличие многочисленных обломков бурых железняков на поселении, близкое расположение медных рудников указывает на то, что жители поселения занимались добычей и переработкой медной руды. Широкое распространение руд, состоящих главным образом из малахита и азурита, указывает, что добыча руд велась из верхних частей зоны окисления, а выплавляемый из этих руд металл должен соответствовать чистой меди. Распростра-

нение примесей Pb и Zn указывает, что часть медных руд происходит из зон окисления колчеданных руд или месторождений других формационных типов со сходным составом руд. Различие составов руд, найденных на поселении, и составов шлаков и металла связано с несколькими источниками руд. Источниками медных руд могли быть рудники, расположенные рядом с поселением. Мышьяксодержащие руды могли быть из рудников сопредельных районов. Оловянные руды привозились в результате трансрегионального обмена с регионом Центральной Азии.

Ключевые слова: поселение Устье-I, металлургия бронзового века, источники сырья, синташтинская культура, петровская культура, бронзовый век на Южном Урале

Благодарности: авторы выражают благодарности за помощь в проведении исследований, идеи и советы В.В. Зайкову, Н.Н. Анкушевой, П.С. Анкушевой, А.М. Юминову, Е.В. Белогуб, М.Н. Анкушеву. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-59-56007 Иран_т.

Для цитирования: Блинов И.А., Виноградов Н.Б. Минеральный состав руд, использовавшихся на укрепленном поселении бронзового века Устье-I (Южное Зауралье) // Теория и практика археологических исследований. 2021. Т. 33, №4. С. 166-184. [https://doi.org/10.14258/tpai\(2021\)33\(4\).-10](https://doi.org/10.14258/tpai(2021)33(4).-10).

MINERAL COMPOSITION OF ORES USED AT USTYE-I, A FORTIFIED SETTLEMENT OF THE BRONZE AGE (CHELYABINSK REGION)

Ivan A. Blinov¹, Nikolay B. Vinogradov²

¹Federal State Budgetary Institution of Science South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russia, ivan_a_blinov@mail.ru, <https://orcid.org/00000-0001-7397-4760>

²South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russia, vinogradov_n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0434-6012>

Abstract. At the fortified settlement of the Bronze Age, Ustye-I (South Trans-Urals), metal products of copper, arsenic and tin bronzes, numerous fragments of metallurgical slags, as well as fragments of copper ores have been discovered. According to the results of early studies, pure copper predominates among metal items (53.4% of finds), but also a significant part contains an admixture of arsenic (25.4% of finds), tin (13.6% of finds) and both components simultaneously (7.6% of finds). Several alloying components of the samples are simultaneously found in slags: Pb (50% of cases), As (49% of cases), Zn (40% of cases), Bi (38% of cases), Sn (7% of cases), Ni (4% of cases), Sb (1% of cases). To identify the relationship between the incoming raw materials and the received metal, 15 ore samples were examined. The ores studied are 'gravelly' clasts with a size of 5 mm to several centimeters, and 'sandy' ores with a size of 2–3 mm. According to their mineral composition, ores are subdivided into malachite, azurite, and limonite.

The main copper minerals are malachite and azurite; chrysocolla is found occasionally, chalcopyrite, cuprite are rarely found. Copper is bound to Fe- and Mn-hydroxides. We have identified copper slag fragments in 'sandy' ores. In all types of ores, natural alloying components are very rare and are represented by Pb and Zn. These elements can form their own minerals (motttramit, a mineral of the plumbogummite family) or act as an impurity to malachite (up to 0.62 wt% ZnO), azurite (up to 1.12 ZnO and up to 2.37 PbO), iron hydroxides (up to 2.66 ZnO and up to 2.02 PbO) or manganese hydroxides (up to 0.41 ZnO and up to 9.48 PbO). No As and Sn impurities were found.

The presence of numerous fragments of brown iron ore at the settlement, the close location of copper mines indicates that the settlers were engaged in the extraction and processing of copper ore. The widespread occurrence of ores, consisting mainly of malachite and azurite, indicates that the ores were mined from the upper parts of the oxidation zone, and the metal smelted from these ores must

correspond to pure copper. The distribution of Pb and Zn impurities indicates that some of the copper ores originate from the oxidation zones of pyrite ores or deposits of other formational types with a similar ore composition. The difference in the compositions of the ores found at the settlement and the compositions of slag and metal is associated with several sources of ores. The sources of copper ores could be mines located near the settlement. Arsenic-bearing ores could have come from mines in adjacent areas. Tin ores were brought in as a result of trans-regional exchange with the Central Asian region.

Key words: settlement Ustye-I, metallurgy of the Bronze Age, sources of raw materials, Sintashta culture, Petrovka culture, bronze age in the Southern Urals

Acknowledgements: the authors are grateful to V.V. Zaikov, N.N. Ankusheva, P.S. Ankusheva, A.M. Yuminov, E.V. Belogub, M.N. Ankushev. This work was supported by the RFBR project 20-59-56007 Iran_t.

For citation: Blinov I.A., Vinogradov N.B. Mineral Composition of Ores Used at the Fortified Settlement of the Bronze Age Ustye-I (Chelyabinsk Region). *Teoriya i praktika arheologicheskikh issledovaniy* = Theory and Practice of Archaeological Research. 2021;33(4):166-184. (In Russ.). [https://doi.org/10.14258/tpai\(2021\)33\(4\).-10](https://doi.org/10.14258/tpai(2021)33(4).-10)

Введение

Древнее укрепленное поселение Устье-I располагается в степной зоне Южного Урала в 30 км к северу от г. Карталы, в 5.8 км на юго-запад от пос. Солнце Варненского района Челябинской области (рис. 1). Поселение было открыто в 1983 г. археологической экспедицией ЧГПИ. Раскопками в 1984–1991 гг. руководил д.и.н. Н.Б. Виноградов. Большой вклад в изучение производства и обработки металла внесли С.В. Кузьминых, А.Д. Дегтярева, С.А. Григорьев. Результаты исследований были собраны в коллективной монографии (Древнее Устье..., 2013).

Поселение Устье-I функционировало в конце среднего и начале позднего бронзового века. В его истории выделяют синташтинский и петровский культурно-исторические периоды. Значительная часть найденных здесь артефактов связана с металлургией меди. А.Д. Дегтярева и С.В. Кузьминых установили, что наиболее распространенной металлургической группой в изделиях металла поселения Устье-I является «чистая» медь (53.4% предметов), вторая по распространенности группа медно-мышьяковых сплавов (25.4% предметов), третья — группа оловянных бронз (13.6% предметов), самой редкой является группа, представленная смешанной оловянно-мышьяковой бронзой (7.6% предметов). Мышьяковые бронзы в целом соотносятся с синташтинским периодом жизни поселения, медные изделия и оловянные бронзы — с петровским (Древнее Устье..., 2013; Виноградов, Дегтярева, Кузьминых, 2013). Подобное распределение отмечается не только на укрепленном поселении Устье-I, но и на находящемся рядом поселении Кулевчи-III (Дегтярева, Кузьминых, Орловская, 2001).

Для определения источника поступления металла для изделий методом РФА ранее были проанализированы многочисленные металлургические шлаки, в которых выявлены: Cu, Ni, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi. Часто в одном шлаке одновременно содержатся несколько металлов-примесей. По всей коллекции шлаков чаще всего обнаруживается Cu (187 анализов, 91% случаев), остальные металлы реже встречаются: Pb (104 анализа, 50% случаев), As (122 анализа, 49% случаев), Zn (83 анализа, 40% случаев), Bi (79 анализов, 38% случаев), Sn (14 анализов, 7% случаев), Ni (9 анализов, 4% случаев), Sb (2 анализа, 1% случаев) (Блинов и др., 2015). Исходя из состава шлака можно сделать пред-

положение, что легированный металл производился на месте. Однако остается открытым вопрос исходного сырья, руд: использовались комплексные руды или легирующие добавки вносились в меднорудное сырье дополнительно?

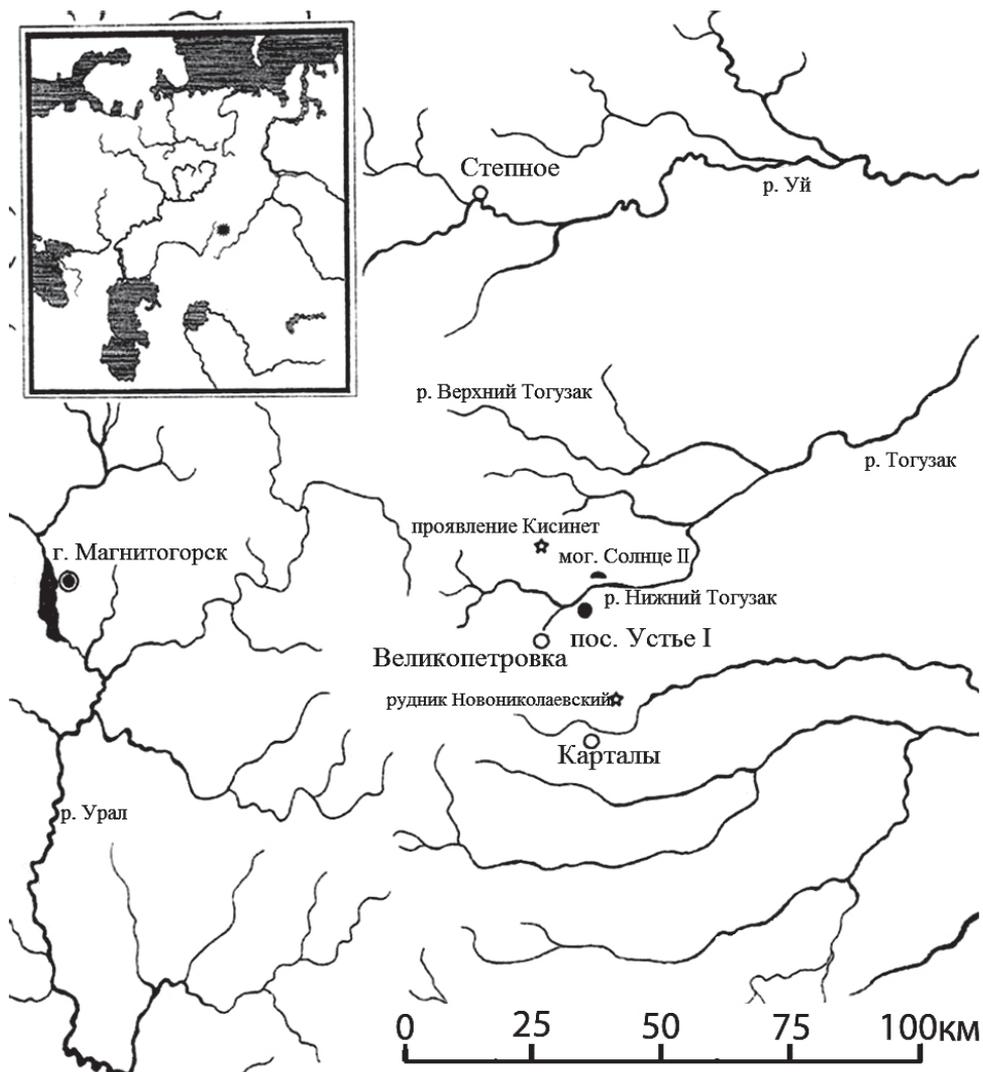


Рис. 1. Местоположение поселения Устье
Fig. 1. Location of the Ustye settlement

При раскопках поселения под руководством Н.Б. Виноградова были обнаружены медные руды и бурые железняки, 15 образцов которых были им предоставлены для минералогических исследований. В полевых условиях руды были разделены на медные по типичной окраске медной зелени и сини и бурые железняки по характерному цвету.

Материалы и методы исследования

При археологических раскопках на поселении Устье Н.Б. Виноградовым была собрана большая коллекция руд. В дальнейшем для исследования были отобраны образцы медных руд и бурых железняков с учетом разнообразия их минерального состава и текстурно-структурных типов. Из отобранных образцов были изготовлены полированные препараты на основе эпоксидной смолы. Поверхности препаратов анализировались на рентгенофлуоресцентном анализаторе (РФА) Innov X alfa. Режим Soil, живое время 30 с. По каждому образцу проведено три анализа.

С целью определения минерального и особенностей химического состава руд были изготовлены полированные препараты, которые исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments X-act. Ускоряющее напряжение 20 кВ, живое время 120 с, препараты напылены углеродом. Всего изучено 15 образцов. Из части образцов была выделена медная зелень, минеральный состав которой уточнен при помощи рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы сняты на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, Cu-K α излучение, использована подложка из бездифракционного кремния, аналитик Е.Д. Зенович.



Рис. 2. Типы руд из поселения Устье:

А – «дробленые» азуритовые руды; Б – «дробленые» малахитовые руды;

В – «массивные» руды: бурый железняк (1), азуритовые (2), малахитовые руды (3)

Fig. 2. Types of ores from the Ustye settlement:

A – “crushed” azurite ores; Б – “crushed” malachite ores;

B – “massive” ores: brown iron ore (1), azurite (2), malachite ore (3)

В минералах малахите и азурите возможны изоморфные примеси Pb, Zn. Также в рудах могут присутствовать другие минералы, содержащие As, Pb, Ni и др. Исследованные образцы руд по данным РФА в большинстве случаев содержат примеси Pb и (или) Zn. Более распространены примеси Pb, или же оба элемента вместе (табл. 1).

«Массивные» медные руды, сложенные карбонатами меди, имеют, как правило, массивную текстуру. В отдельных образцах отмечают слабо-зональные малахитовые агрегаты. Малахитовые руды, как правило, имеют спутанно-волоконистую структуру, реже — мелкокристаллическую. Радиально-лучистые структуры редки. Азуритовые руды представлены желваками, иногда шарообразными конкрециями. В исследованных образцах какой-либо зональности не обнаружено, в них азурит представлен мелкокристаллическим агрегатом.

Таблица 1

Характеристика рудных образцов

Tab. 1

Characteristics of ore samples

№ п/п	Образец	Механическое состояние	Преобладающий минеральный состав
1	161у/7760	м	Малахит
2	161н/БН1	м	Бурый железняк
3	161у/9317	д	Азурит
4	161у/10286	м	Малахит
5	161у/7814	м	Малахит
6	161у/5346	м	Бурый железняк
7	161у/ml	д	Малахит, азурит
8	161у/4037	м	Азурит
9	161у/БН2	м	Малахит
10	161у/7817	м	Малахит
11	161у/7818	м	Малахит
12	161у/1701	м	Малахит
13	161у/6763	м	Бурый железняк
14	161у/бн	м	Бурый железняк
15	161у/723	м	Бурый железняк

Примечание. Механическое состояние: м — «массивное», д — «дробленое».

Note. Mechanical state: m — “massive”; d — “crushed”.

В «дробленых» азуритовых рудах встречаются редкие обломки шлаков той же размерности, что и основные рудные обломки. Шлаковые обломки имеют характерную для шлака структуру: основная масса состоит из стекла, расположенных в ней игольчатых кристаллов оливина и капель металлической меди или куприта (рис. 3а). В стекле, составляющем основную массу, содержания CuO в целом высоки и достигают 34.5 мас.%. Также в ней часто содержится примесь Pb до 1.6 мас.%. Капли меди не содержат примесей, они окаймлены купритовой «рубашкой». Куприт содержит до 0.37 мас.% FeO (табл. 2).

Бурые железняки являются мономинеральными агрегатами. Представлены массивными и спутанно-волокнистыми агрегатами. Гидроксиды железа, ассоциирующие с малахитом и азуритом, могут образовывать ящичные структуры. Бурые железняки по данным РФА в большинстве случаев содержат примеси Zn и Pb . В бурых железняках при исследовании под электронным микроскопом собственные минералы меди, мышьяка, олова, свинца не были выявлены. По данным РФА Zn и Pb до 0.3–0.5 мас.% выявлены в качестве примеси в гидроксидах железа.

Таблица 2

Состав минералов медных руд поселения Устье, мас. %

Tab. 2

Composition of copper ore minerals from the Ustye settlement, wt. %

№ п/п	Образец	Анализ	ОН	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO
1	161у-ml	17249n	7.7	20													
2	161у-4037	17248с	7.8	20.1													
3	161у-10286	17222b	7.7	19.8													
4	161у-ml	17249l	5.2	25.3													
5	161у-ml	17249k	5.2	25.5													
6	161у-9317	17221k	5.2	25.6													
7	161у-9317	17221i	5.2	25.5													
8	161у-9317	17221d	5.3	25.7													
9	161у-9317	17221g	5.2	25.6													
10	161у-7817	17247g				1.30	38.66						0.92				
11	161у-7817	17247с				1.07	35.13						1.08				
12	161у-7817	17247d				0.82	32.02						1.13				
13	161у-7817	17247a				1.02	34.77						0.91				
14	161у-4037	17248b					1.24	3.04					1.52		18.23		
15	161у-4037	17248a				0.6	2.99	6.87	1.79			0.53	1.55	0.45		0.28	
16	161у-10286	17222с				0.4	1.83	5.34	0.9		0.87		0.31				
17	161у-ml	17249j					0.76	0.92	0.95				0.22	0.28			44.01
18	161у-ml	17249i															
19	161у/7814	17403b															
20	161у/1701	17404d															

Окончание таблицы 2
Ending tab. 2

№ п/п	Образец	Анализ	ОН	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO
21	161у/1701	17404b															
22	161у/7818	17401a															
23	161у/7818	17401b															
24	161уБН2	17402с															0.5
25	161уБН2	17402d				0.87	0.75	0.58	0.1			0.74					28.21
26	161уБН2	17402e				1.23	1.11	1.07	0.14			1.16					46.06
27	161уБН2	17402a															
28	161уБН2	17402b				1.09	0.99	0.78				0.13	0.9				51.67
29	161у-6763	*				0.06	1.58	2.40	1.85				0.42				
30	161у-6н	*					3.14	4.80	2.38			0.65	0.43	0.48			
31	161у-723	*			0.15		1.69	3.06	0.96		0.20	0.30	0.25				0.89

Окончание таблицы 2
Ending tab. 2

№ п/п	Образец	Анализ	FeO	Cu ₂ O	CuO	ZnO	ВаО	РbО	Сумма	Минерал	Формула минерала
1	161у-ml	17249n			72.16				99.84	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
2	161у-4037	17248с			72.71				100.61	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
3	161у-10286	17222b	1.64		69.7				98.78	Малахит	(Cu0.97Fe0.03) ₂ CO ₃ (OH) ₂
4	161у-ml	17249l			66.6	1.12		2.37	100.55	Азурит	(Cu2.93Zn0.04Pb0.03) ₂ (CO3) ₂ (OH) ₂
5	161у-ml	17249k			69.08				99.78	Азурит	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
6	161у-9317	17221k			69.34				100.16	Азурит	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
7	161у-9317	17221i			69.19				99.94	Азурит	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂

Окончание таблицы 2
Ending tab. 2

№ п/п	Образец	Анализ	FeO	Cu ₂ O	CuO	ZnO	CaO	PbO	Сумма	Минерал	Формула минерала
8	161у-9317	17221d			69.63				100.58	Азурит	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
9	161у-9317	17221g			69.34				100.16	Азурит	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
10	161у-7817	17247g			44.56				85.43	Хризоколла	
11	161у-7817	17247с			47.50				84.78	Хризоколла	
12	161у-7817	17247d			44.94				78.92	Хризоколла	
13	161у-7817	17247a			46.86				83.57	Хризоколла	
14	161у-4037	17248b	1.41		20.68		0.39	48.8	95.31	Моттрамит	(Pb0.83Ca0.108Ba0.01)0.94(Cu0.99Fe0.07)1.06(V0.76P0.16Si0.08)1.00O4(OH)
15	161у-4037	17248a	65.69		3.2	2.66		2.02	88.62	Гидроксиды железа	
16	161у-10286	17222с	62.05		12.97				84.67	Гидроксиды железа	
17	161у-ml	17249j	0.58		12.06			19.98	79.76	Гидроксиды марганца	
18	161у-ml	17249i	0.37	99.42					99.79	Куприт	(Cu1.99Fe0.01)2O
19	161у/7814	17403b			72.52				72.52	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
20	161у/1701	17404d			72.35				72.35	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
21	161у/1701	17404b			72.13				72.13	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
22	161у/7818	17401a		100.51					100.51	Куприт	Cu ₂ O
23	161у/7818	17401b			71.63	0.62			72.25	Малахит	(Cu0.99Zn0.01)2CO3(OH)2
24	161уБН2	17402с			71.64				72.14	Малахит	(Cu0.99Mn0.01)2CO3(OH)2
25	161уБН2	17402d	2.27		6.25		4	4.58	48.35	Гидроксиды марганца	
26	161уБН2	17402e	3.77		8.25	0.41	6.01	9.48	78.69	Гидроксиды марганца	

Окончание таблицы 2
Ending tab. 2

№ п/п	Образец	Анализ	FeO	Cu ₂ O	CuO	ZnO	VaO	PbO	Сумма	Минерал	Формула минерала
27	161yBH2	17402a			72.77				72.77	Малахит	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
28	161yBH2	17402b	2.47		11.05	0.4	7.76	8.17	85.41	Гидроксида марганца	
29	161y-6763	*	85.20						91.51	Гидроксида железа	
30	161y-6H	*	83.03						94.9	Гидроксида железа	
31	161y-723	*	77.01						84.13	Гидроксида железа	

Примечания: для малахита и азурита OH и CO₂ приведены теоретические, исходя из стехиометрии минерала, нормируясь на сумму катионов, равную 2 и 3 соответственно.

Для хризоколлы количество H₂O рассчитано по эмпирической формуле не рассчитывалась. Для нестехиометрических соединений (хризоколлы, гидроксидов железа и марганца) кристаллохимическая формула не рассчитывалась.

* — средние результаты по данным трех анализов.

Пустые ячейки — компонент не обнаружен.

Notes: for malachite and azurite, OH and CO₂ are theoretical based on the stoichiometry of the mineral, normalized to the sum of cations equal to 2 and 3, respectively. For chrysocola, the amount of H₂O was calculated based on the empirical lack of the amount. For nonstoichiometric compounds (chrysocola, iron and manganese hydroxides), the crystal chemical formula was not calculated).

* — average results from three analyzes.

Empty cells — no component found.

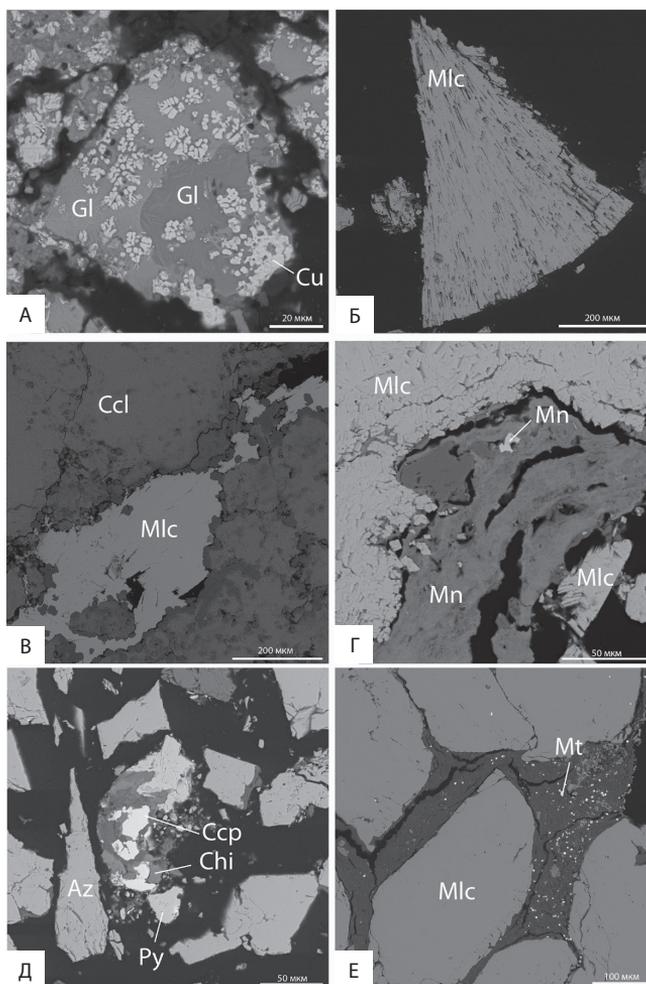


Рис. 3. Изображения в отраженных электронах: А – образец 161у-ml, обломки медных шлаков; Б – образец 161у-4037, обломок радиально-лучистого агрегата малахита; В – образец 161у-7817, прожилки малахита в хризоколле; Г – образец 161уБН2, кайма гидроксидов марганца вокруг малахита; Д – образец 161у-9317, сульфиды – пирит, халькопирит; Е – образец 161у-4037, вкрапленники моттрамита.

На фотографиях обозначены: Az – азурит; Py – пирит; Ccp – халькопирит; Chi – хлорит; Mlc – малахит; Ccl – хризоколла; Mt – моттрамит; Mn – гидроксиды марганца; Gl – стекло; Cu – куприт

Fig. 3. Images in backscattered electrons: A – sample 161 y-ml, fragments of copper slag; Б – sample 161 y-4037, a fragment of a radial-radial malachite aggregate; В – sample 161 y-7817, veins of malachite in chrysocolla; Г – sample 161 yБН2, a rim of manganese hydroxides around malachite; Д – sample 161 y-9317, sulfides – pyrite, chalcocite; Е – sample 161 y-4037, phenocrysts of mottramite.

The photographs indicate: Az – azurite; Py – pyrite; Ccp – chalcocite; Chi – chlorite; Mlc – malachite; Ccl – Chrysocolla; Mt – mottramite; Mn – manganese hydroxides; Gl – glass; Cu – cuprite

Минеральный состав «дробленных» и «массивных» руд в целом схож и представлен минералами нескольких классов.

Главными минералами в медных рудах являются кварц, хлорит, слюда, гидроксиды железа, а также малахит и азурит.

Окси-гидроксиды железа образуют скрытокристаллические агрегаты, слагающие псевдоморфозы по сульфидам, образуют сплошные массы, натёки. Часты ящичные структуры. В плане содержания примесей не однородны. Гидроксиды железа бурых железняков содержат сорбированные и соосажденные примеси Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn. Содержание примесей не однородно и может достигать первых процентов, хотя обычно не превышает 0.5%. Гидроксиды железа, ассоциирующие с малахитом и азуритом, часто содержат сорбированные примеси CuO, ZnO, PbO около 0.2–0.3%.

Малахит образует сплошные спутанно-волокнистые массы, прожилки, радиально-лучистые агрегаты (рис. 3.-б). Малахит отличается стехиометрической чистотой. В отдельных случаях отмечается примесь FeO до 1.64, ZnO до 0.62, MnO до 0.5 мас.%.

Азурит образует кристаллы и кристаллические сростки размером до первых миллиметров. Азурит, как правило, стехиометрически чистый. Однако в одном анализе фиксируются примеси ZnO и PbO до 1.12 и 2.37 мас.% соответственно.

Гидратированный мусковит и хлорит ряда шамозит-клинохлор образуют как сплошные массы, так и отдельные пластинки в малахитовых обломках руд. Слоистые силикаты ассоциируют с малахитом, силикатами меди, гидроксидами железа и кварцем. Отмечаются примеси сорбированной меди, не превышающие 3.5 мас.% CuO.

Второстепенными минералами являются силикаты меди и гидроксиды марганца.

Силикаты меди встречены в одном образце. Они образуют сплошные массы (рис. 3.-в), в которых содержится примесь моттармита и малахита. Диагностика минерала затруднена в связи с тем, что несколько минералов имеют атомное соотношение Cu:Si близкое к 1:1. В химическом составе отмечаются примеси Al_2O_3 и CaO до 1.52 и 1.31 мас.% соответственно. Рентгенофазовый анализ не дал результатов в связи с низкими содержаниями силикатов меди. Однако, по аналогии с другими проявлениями гипергенной медной минерализации на Урале, скорее всего, силикаты меди представлены хризоколлой. Хризоколла образует тонкие прожилки среди малахита, реже — более крупные пятна с прожилками малахита.

Гидроксиды марганца образуют сростки с азуритом в «дробленных» рудах, размер выделения гидроксидов марганца 10–15 мкм. В «массивных» малахитовых рудах гидроксиды марганца редки. В их составе отмечаются высокие содержания CuO и PbO до 12.06 и 19.98 мас.% соответственно (рис. 3.-г), в отдельных случаях ZnO до 0.4 мас.%.

Редкими минералами являются халькопирит, куприт, моттрамит, минералы группы плюмбогумита, монацит, недиагностированный редкоземельный минерал и фаялит.

Халькопирит. В «дробленных» азуритовых рудах встречаются редкие обломки, содержащие пирит и халькопирит, ассоциирующие с хлоритом и кварцем (рис. 3.-д). Размер зерен сульфидов достигает 20–30 мкм. Сульфиды близки к стехиометрическим, примесей не выявлено. Ассоциирующий хлорит содержит предположительно сорбированную примесь Cu.

Куприт. В агрегате «массивного» малахита куприт слагает ядра отдельных радиально-лучистых агрегатов малахита. В «дробленной» азуритовой руде в обломке азурита выявлены единичные зерна куприта размером до 1 мкм.

Мотттрамит образует редкую вкрапленность в гидратированной слюде, малахите, силикатах меди, гидроксидах железа (рис. 3.-e). Несмотря на распространенность, из-за размеров выделений удалось получить лишь один количественный анализ.

В азуритовых «дробленных» рудах встречен обломок — сросток азурита с хлоритом и незначительным количеством мотттрамита. В хлорите выявлен единичный кристалл минерала группы плюмбогумита размером 10 мкм. Из-за размеров получить количественный анализ затруднительно. По оценке химического состава в позиции катиона А основным является Pb с примесью La, также отмечается примесь Ba, Ce, Sr, Ca. В позиции D основной катион Al, отмечается примесь Cu, Fe. Анион представлен P_2O_5 .

Се-монацит встречен в виде единичных находок в бурых железняках. Образует изометричные выделения размером до 10 мкм. В малахитовой руде (образец 161y/1701) встречаются многочисленные включения недиагностированного редкоземельного минерала. Этот минерал или несколько близких по составу минералов образуют многочисленные пылеватые включения размером до 0.3–0.5 мкм. На энергодисперсионном спектре видны линии Pb, Y, P небольшой интенсивности, а также легких и тяжелых редкоземельных элементов (Ce, La, Nd, Pr, Dy, Gd).

Фаялит — минерал техногенного происхождения. Встречен в одном образце бурого железняка (161y/723). Фаялит образует слабо удлинённые кристаллы размером до 10–15 мкм. В составе отмечаются примеси MnO до 1.47%, P_2O_5 0.98%, в отдельных анализах встречается MgO до 0.47%.

Обсуждение результатов

Обломки шлаков, встреченные в «дробленных» рудах, свидетельствуют об их вторичной переработке. Высокие содержания меди в стекле (CuO более 25 мас.%) указывают на то, что в процессе металлургического передела получались неудачные плавки с большим количеством потерь металла (табл. 3). Возможно, это было связано с неустойчивой технологией добавления флюсов. Переработка шлаков известна с давних времен. Рекомендации по их переработке встречаются в ранних трудах по горному делу у Георга Агриколы (1986).

В медных рудах основными минералами меди являются малахит и азурит, второстепенным — хризокolla и в качестве редкого — халькопирит. Кроме того, отмечается редкий свинцовый минерал — мотттрамит. В виде примеси Cu, Zn, Pb встречаются в гидроксидах железа, марганца и слоистых силикатах.

Карбонаты меди на Урале являются наиболее распространенными вторичными минералами меди. Малахит имеет постоянство состава. Азурит встречается как чистый, так и с незначительными примесями Zn и Pb. Карбонаты меди, гидроксиды железа с примесями Pb и Zn отмечаются на Александринском, Блявинском и других колчеданных месторождениях (Белогуб, 2009; Герман-Русакова, 1962; Смирнов, 1955).

Хризокolla на рудных месторождениях Южного Урала распространена намного реже и была доказана на Никольском руднике и Осеннем месторождении (Белогуб, 2009), рудниках Пластовского района «Русской Бразилии» (Попов, Колисниченко,

2008) и др. Распространение хризоколлы указывает на то, что медные руды происходят из верхней части зоны окисления — из зон с высокой концентрацией кремнезема в подземных водах (Смирнов, 1955).

Гидроксиды железа являются распространенными сорбентами для таких металлов, как Cu, Pb, Zn. В зонах окисления многих рудных месторождений они сорбируют эти металлы в концентрациях до первых процентов. Наиболее эффективно этот процесс происходит при субнейтральных pH (Thornber, 1985).

Моттрамит обычно образуется в зонах окисления, однако на Южном Урале в настоящее время известно лишь несколько его находок. Он известен в зонах окисления на ряде объектов Южного Урала. Описан в отвалах копи №71 Ильменского заповедника (Попов, Кобяшев, 1995). Существуют находки моттрамита в медистых песчаниках Каргалинского рудного района, где зерна моттрамита размером до 2–3 мкм ассоциируют с халькозином и продуктами его изменения: малахитом и акантитом (Блинов, 2020).

Исследованные руды в целом дают основания утверждать, что выплавляемый из них металл будет соответствовать наиболее распространенному типу металла — чистой меди. Наличие Pb и Zn в шлаках отчасти может быть связано с переработкой комплексных руд, в которые эти металлы входят в виде изоморфной примеси к карбонатам меди и образуют собственные минералы. Но в этом случае они не способны дать значительных концентраций ни в шлаках, ни в конечном металле.

Широкое распространение примесей Pb и Zn по данным РФА, совместное нахождение примесей Zn и Pb в азурите, гидроксидах железа и слоистых силикатах по данным РСМА указывает, что, по крайней мере, часть медных руд происходит из зон окисления месторождений, имеющих высокие содержания соответствующих элементов. Это могут быть колчеданные месторождения или месторождения других формационных типов со сходным составом руд.

Обращает на себя внимание отсутствие в рудах примесей As и Sn. Примеси Sn распространены в 7% образцов шлаков и 13% образцов металлов. Сколько-нибудь существенных проявлений олова на Южном Урале не известно и данный регион не является оловоносной металлогенической провинцией. Скорее всего, оловянные руды поступали из сопредельных оловоносных регионов: Прибалхашье, Памир и др. (Родионов, 2005).

Большое количество бурых железняков с примесями Pb и Zn, скорее всего, связано с ручной разборкой и обогащением руд перед плавкой непосредственно на поселении, что могло приводить к потерям кусочков руд для древних металлургов и соответственно сохранности для современных исследователей. Оказавшиеся на поселении бурые железняки могли быть сырьем для производства красящих пигментов. Бурые железняки могли добавлять в шихту для облегчения выплавки меди. Оксид железа понижает вязкость расплава и облегчает отделение металлической меди от силикатного шлака. Также оксид железа может раскислять медь, уменьшая в ней количество растворенного кислорода (Григорьев, 2013).

Источником медных руд могли быть расположенное в непосредственной близости проявление Кисинет и находящийся в окрестности рудник Новониколаевский (Юминов, Носкевич, 2014).

Таблица 3

Состав составных частей обломков шлаков, мас. %

Tab. 3

Composition of the constituent parts of slag fragments, wt. %

№ п/п	Анализ	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Cu ₂ O	CuO	ZnO	PbO	Сумма	Примечание
1	17249g	2.71	11.47	47.8	0.58			1.44	2.44		1.15	9.45	20.87			1.45	100	Стекло, шлак
2	17249h	2.16	4.76	30.8	0.95	0.34		0.83	1.14	1.26	0.61	22.42	34.58			0.17	100	Стекло, шлак
3	17249d	2.82	9.18	42.7	0.96			1.22	2.4	0.63	1.09	10.78	26.59			1.6	100	Стекло, шлак
4	17249f											0.42	99.58				100	Куприт, шлак
5	17249c	2.34	9.58	44.2	0.9			2.94	2.47	0.41	0.44	7.01	27.76			1.49	100	Стекло, шлака
6	21328d	0.47		29.2	0.98				0.17		0.77	68.19					99.79	Форстерит
7	21328h			28.71	0.75						1.47	69.82					100.75	Форстерит
8	21328e		1.61	61.98	1.51		0.16	2.24	0.34		0.47	31.66					99.95	Стекло
9	21328f	0.71	1.25	71	1.43		0.1	3.27	0.31			22.53					100.6	Стекло
10	21328i	0.41	1.77	62.05	1.39	0.39	0.14	3.58	0.25		0.62	28.56					99.15	Стекло

Примечание: 1–5 частицы шлака из образца «дробленой» руды, образец 161у-т1, 6–10 — оливины (форстерит) и стекло из обожженного бурого железняка, образец 161у-723. Форстериту по двум анализам соответствует средняя кристаллохимическая формула $(Fe_{1.98}Mn_{0.03})_2O_4$.
 Note: 1–5 particles of slag from a sample of "crushed" ore, sample 161у-т1, 6–10 — olivine (forsterite) and glass from burning brown iron ore, sample 161у-723. According to two analyzes, forsterite corresponds to the average crystal chemical formula $(Fe_{1.98}Mn_{0.03})_2O_4$.

Проявление Кисинет вскрыто несколькими старательскими выработками, относящихся к XIX–XX вв. В отвалах обнаружены радиально-лучистые агрегаты малахита на кварце (Древнее Устье..., 2013). В составе руд кроме меди отмечается примесь Zn (по собственным данным РФА).

На Новониколаевском руднике выделено несколько типов руд (Юминов, Носкевич, 2014):

- 1) прожилково-вкрапленные халькопирит-пиритовые руды, локализованные в кварц-хлорит-карбонатных метасоматитах, диоритовых порфиритах и скарноидах по карбонатно-терригенным и интрузивным породам;
- 2) скарново-магнетитовые руды и галенит-сфалеритовая минерализация тяготеют к карбонатным породам на флангах оруденелых зон. Халькопирит-пиритовая минерализация наложена на магнетитсодержащие скарны;
- 3) вторичные руды из зоны окисления отмечены недалеко от дневной поверхности. Имеют локальные выходы и распространены в меньшей степени. В химическом составе кроме Cu регулярно отмечаются примеси Pb, Zn.

В пользу нескольких источников медных руд указывает также замеченное С.А. Григорьевым наличие в шлаках реликтовых минеральных включений. В одних шлаках — хромшпинелидов, в других — обломков кварца (Древнее Устье..., 2013). Однако не исключено, что эти минералы могли добавлять отдельно в качестве флюсовых добавок или же они могли попадать в шихту с «легирующими» рудами.

Примеси As в продуктах металлургической переработки широко распространены. В ранее исследованных шлаках встречаются в 49% случаев (Блинов и др., 2015), а в металлах — в 25% образцов (Дегтярева, 2010). Учитывая летучесть соединений мышьяка при высокотемпературной обработке, что будет вызывать его неизбежные потери, следует предполагать, что шихта содержала примеси мышьяковых руд значительно чаще. Отсутствие примесей As в рудах можно объяснить двумя причинами. Первая — непредставительная выборка руд. Возможно, в выборку попали руды, использовавшиеся жителями более поздней петровской культуры, металлурги которой использовали оловянную лигатуру. Другой причиной может быть то, что, несмотря на распространение мышьяковой минерализации на Южном Урале и эксплуатации в древности рудников с медно-мышьяковыми рудами (рудники «Русской Бразилии», Новотемирский, Никольский), для жителей поселения Устье-I это сырье было привозным и поступало из соседних с поселением районов. Эти руды не требовали разборки и могли быть переработаны полностью.

Отсутствие на поселении Устье-I руд, содержащих Sn, может быть объяснено высокой экономической ценностью этого компонента. Также тем, что руды, скорее всего, поступали на поселение в измельченном виде, не требовали разборки и, как следствие, подвергались полной переработке.

Выводы

Наличие многочисленных обломков медных руд и бурых железняков, найденных на поселении Устье-I, позволяет предполагать, что медные руды добывались в окрестности жителями этого поселения. На поселении в дальнейшем происходила разборка и переработка добытых руд.

Общее соответствие состава шлака и металла позволяет утверждать, что получение металла происходило непосредственно на поселении, и металл имеет местное происхождение.

Несоответствие состава найденных на поселении руд с составом шлаков и металла указывает на то, что для выплавки металла использовались руды из разных источников. Среди источников собственно медных руд могут быть рудники, расположенные рядом с поселением (Кисинет, Новониколаевский). Источниками мышьяксодержащих руд могут быть рудники сопредельных районов (Новотемирский, Никольский, рудники Пластовского района и др.). В рудах этих рудников высокие содержания Си и As, и они могли выступать в качестве «легирующей» руды для получения мышьяковых бронз. Оловянные руды поступали из третьего источника. И скорее всего — как результат трансрегионального обмена с регионом Центральной Азии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

Агрикола Г. О Горном деле и металлургии в двенадцати книгах (главах). М. : Недра, 1986. 294 с.

Белогуб Е.В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала: дис. ... д-ра геолого-минералогических наук. Миасс, 2009. 537 с.

Блинов И.А. Химический и минеральный состав сульфидных конкреций из медистых песчаников Михайловского и Белоусовского древних рудников (Оренбургское Приуралье) // Минералогия. 2020. Т. 6, №4. С. 35–45.

Блинов И.А., Анкушев М.Н., Виноградов Н.Б., Юминов А.М. Геохимические особенности металлургических шлаков и руд укрепленного поселения бронзового века Устье (Южное Зауралье) // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс : Институт Минералогии УрО РАН, 2015. С. 128–136.

Виноградов Н.Б., Дегтярева А.Д., Кузьминых С.В. Металлургия и металлообработка в жизни обитателей укрепленного поселения Устье-1 // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2013. №3 (22). С. 4–30.

Герман-Русакова Л.Д. Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале. М. : Изд-во АН СССР, 1962. 130 с. (Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Вып. 68).

Григорьев С.А. Металлургическое производство в Северной Евразии в эпоху бронзы. Челябинск : Цицеро, 2013. 660 с.

Дегтярева А.Д. Древнее металлопроизводство Южного Зауралья. Новосибирск : Наука, 2010. 162 с.

Дегтярева А.Д., Кузьминых С.В., Орловская Л.Б. Металлопроизводство петровских племен (по материалам поселения Кулевчи-3) // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2001. Вып. 3. С. 4–30.

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.

Попов В.А., Кобяшев Ю.С. Находки астрофиллита, броккита, моттрамита в Ильменских горах // Уральский минералогический сборник. Миасс : ИМин УрО РАН, 1995. №5. С. 124–126.

Попов В.А., Колисниченко С.В. К минералогии карбонатитов Русской Бразилии на Южном Урале // Уральский минералогический сборник. Миасс : ИМин УрО РАН, 2008. №15. С. 75–84.

Родионов С.М. Металлогения олова востока России. М. : Наука, 2005. 327 с.

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.; Л. : Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.

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.

Thornber M.R. Supergene alteration of sulphides VII Distribution of Element During the Gossan-Forming Process // *Chemical Geology*. 1985. 53. Pp. 279–301.

REFERENCES

Agrikola G. About Mining and Metallurgy in Twelve Books (chapters). Moskow : Nedra, 1986. 294 p. (In Russ.)

Belogub E.V. Supergene of Sulfide Deposits in the South Urals: Thesis for the Doctor's Degree. Miass, 537 p. (In Russ.)

Blinov I.A. Chemical and Mineral Composition of Sulfide Nodules from Cuprous Sandstones of Mikhailovsky and Belousovsky Ancient Mines (Orenburg Urals). *Mineralogiya = Mineralogy*. 2020;6(4):35–45. (In Russ.)

Blinov I.A., Ankushev M.N., Vinogradov N.B., Yuminov A.M. Geochemical Features of Metallurgical Slags and Ores of the Fortified Settlement of the Bronze Age Ustye (Southern Trans-Urals). *Geoarheologiya i arheologicheskaya mineralogiya = Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy-2015*. Miass : Institut Mineralogii UrO RAN, 2015. Pp. 128–136. (In Russ.)

Vinogradov N.B., Degtyareva A.D., Kuzminyh S.V. Metallurgy and Working in the Life of the Inhabitants of the Fortified Settlement Ustye-1. *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii = Bulletin of Archaeology, Anthropology and Ethnography*. 2013;3(22):4–30. (In Russ.)

German-Rusakova L.D. Migration of Elements in the Oxidation Zone of the Blyavinsky Copper-Pyrite Deposit in the Southern Urals. *Trudy Instituta geologii rudnyh mestorozhdenij, petrografii, mineralogii i geohimii = Proceedings of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry*. 1961: 68. М. : Izd-vo AN SSSR, 1962. 130 p. (In Russ.)

Grigoriev S.A. Metallurgical Production in Northern Eurasia during the Bronze Age. *Chebyabinsk : Cicero*, 2013. 660 p. (In Russ.)

Degtyareva A.D. Ancient Metal-Production of the Southern Trans-Urals. *Novosibirsk : Nauka*, 2010. 162 p. (In Russ.)

Degtyareva A.D., Kuzminyh S.V., Orlovskaya L.B. Metal Production of Petrovka's Culture Tribes (by the materials of the settlement Kulevchi-3). *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii = Bulletin of Archaeology, Anthropology and Ethnography*. 2001;3:4–30. (In Russ.)

The Ancient Ust'ye: a Fortified Settlement of the Bronze Age in the Southern Trans-Urals: Collective Monogr. / ed. N.B. Vinogradov; scientific ed. A.V. Epimahov. Chelyabinsk : Abris, 2013. 482 p. (In Russ.)

Popov V.A., Kobyashev Yu.S. Finds of Astrophyllite, Brokkite, Mottramite in the Ilmen-sky Mountains. Ural mineralogical collection. Miass : IMin UrO RAN, 1995. №5. Pp. 124–126. (In Russ.)

Popov V.A., Kolisnichenko S.V. To mineralogy of carbonatites of Russian Brazil in the Southern Urals. Ural'skij mineralogicheskij sbornik = Ural mineralogical collection. Miass : IMin UrO RAN, 2008. №15. P. 75–84. (In Russ.)

Rodionov S.M. Metallogeny of Yin in the East of Russia. M. : Nauka, 2005. 327 p. (In Russ.)

Smirnov S.S. Zone of Oxidation of Sulfide Deposits. M.; L. : Izd-vo AN SSSR, 1955. 332 p. (In Russ.)

Yuminov A.M., Noskevich V.V. Geological and Mineralogical and Geophysical Studies of the Ancient Copper Mine Novonikolaevsky (South Ural). Geoarheologiya i arheologicheskaya mineralogiya-2014 = Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy - 2014. Miass : IMin UrO RAN, 2014. P. 108–114. (In Russ.)

Thornber M.R. Supergene Alteration of Sulphides VII Distribution of Element during the Gossan-Forming Process. Chemical Geology. 1985;53:279–301.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Блинов Иван Александрович, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории минералогии рудогенеза Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук, г. Миасс, Россия.

Ivan A. Blinov, candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Researcher, Laboratory of Mineralogy of Ore Genesis, Science South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russia.

Виноградов Николай Борисович, доктор исторических наук, профессор кафедры всеобщей истории Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, г. Челябинск, Россия.

Nikolay B. Vinogradov, Doctor of Historical Sciences, Professor of the Department of General History of the Ural State Humanitarian-Pedagogical University, Chelyabinsk, Russia.

Статья поступила в редакцию 23.08.2021; одобрена после рецензирования 20.10.2021; принята к публикации 15.11.2021.

The article was submitted 23.08.2021; approved after reviewing 20.10.2021; accepted for publication 15.11.2021.