УДК 549.621.15:902(470.5)

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ЗОНАЛЬНЫХ ОЛИВИНАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ БРОНЗОВОГО ВЕКА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

М.Н. Анкушев¹, Д.А. Артемьев^{1,2}, И.А. Блинов¹

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Россия; ankushev_maksim@mail.ru ²Южно-Уральский государственный университет

TRACE ELEMENTS IN ZONAL OLIVINE OF BRONZE AGE METALLURGICAL SLAGS, SOUTH URALS

M.N. Ankushev¹, D.A. Artemyev^{1,2}, I.A. Blinov¹

¹Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, Russia; ankushev_maksim@mail.ru ²South Urals State University

В поселениях бронзового века Южного Урала обнаружены артефакты металлургической деятельности, среди которых важную роль играют фрагменты медьсодержащих шлаков. Исследованы шлаки поселений синташтинской культуры – Каменный Амбар, Устье и Сарым-Саклы, которые сложены преимущественно оливином, магнетитом и стеклоподобной фазой ультраосновного состава с редкими включениями металлической меди; среди реликтовых минералов установлены кварц, хромшпинелиды и обломки серпентинитов. Основным породообразующим минералом шлаков является зональный оливин, для центральных частей которого характерно высокое количество форстеритового минала с преобладанием Со и Ni, а для периферии – фаялит, часто содержащий повышенные концентрации остальных элементов. Для стекла характерны повышенные содержания Li, Ca, Al, Na, K, Sc, Ti, Ga, Nb, P, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, U и P3Э, указывающие на особенности кристаллизации, состав протолита и используемые флюсы. С помощью LA-ICP-MS картирования детально рассмотрена зональность кристаллов оливина для большинства компонентов и элементов-примесей, а также установлена схема кристаллизации металлургических шлаков.

Илл. 5. Табл. 4. Библ. 13.

Ключевые слова: металлургический шлак, бронзовый век, синташтинская культура, ультрабазиты, оливин, LA-ICP-MS, элементы-примеси.

Metallurgical artifacts including Cu-bearing slag fragments were found in the Bronze Age settlements of the South Urals. The slags from settlements of the Sintashta culture (Kamenny Ambar, Ustye and Sarym-Sakly) are mainly composed of olivine, magnetite and glass like phase of ultramafic composition with rare inclusions of metallic copper and relict quartz, chrome spinels and serpentinites clasts. Olivine is major rock-forming mineral of slags. The mineral is zonal: its central part is characterized by elevated amount of forsterite end-member with dominant Co and Ni; fayalite endmember is dominant in the periphery and contains higher contents of other elements. The glass is characterized by higher Li, Ca, Al, Na, K, Sc, Ti, Ga, Nb, P, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, U and REE contents indicating specific crystallization conditions, protolith composition and fluxes used. Using LA-ICP-MS mapping, the zonal distribution of major and trace elements of olivine crystals is studied in detail and crystallization scheme of metallurgical slags was identified.

Figures 5. Tables 4. References 13.

Key words: metallurgical slags, Bronze Age, Sintashta culture, ultrabasic rocks, olivine, LA-ICP-MS, trace elements.

Введение

В эпоху бронзы Южный Урал с его богатыми минеральными ресурсами входил в состав Евразийской горно-металлургической провинции (Черных, 1970). Здесь установлены многочисленные археологические памятники – древние поселения с остатками металлургических комплексов и фрагментами медьсодержащих шлаков и руд, изучение которых является важным аспектом в исследовании древней горнодобывающей деятельности и может решить многие вопросы при установлении типов и источников рудного сырья, а также технологические особенности выплавления металла.

Главным породообразующим минералом большинства древних шлаков является оливин, который образует крупные зональные кристаллы, встречающиеся также в современных металлургических шлаках, магматических и пирометаморфических породах. Ранее исследования оливина на южноуральских археологических памятниках не проводились, однако его морфология и геохимические особенности могут многое рассказать об условиях кристаллизации.

Основной целью работы стало изучение характера распределения элементов-примесей в оливинах и стекле шлаков ряда поселений бронзового века на Южном Урале для установления особенностей металлургического передела. В задачи работы входило: 1) изучение состава оливинов в древних металлургических шлаках, установление в них элементов-примесей и их распределение в пределах зерна; 2) выделение основных индикаторных элементов, позволяющих определять тип руд и особенности металлургического процесса; 3) сравнение оливина в шлаках с различных археологических памятников Южного Урала с природными аналогами из ультрабазитовых массивов.

Методы исследования

Оптические исследования полированных аншлифов шлаков, включающие оптическую диагностику и описание текстурно-структурных особенностей, проводились на микроскопах Axiolab Carl Zeiss и Olympus BX-51. Состав основных компонентов определялся на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с ЭДС Oxford Instrumets X-act (ИМин УрО РАН, аналитик Блинов И.А.). Формулы минералов рассчитывались анионным методом.

Химический состав шлаков с поселения Каменный Амбар определялся методом силикатного анализа по стандартной методике 163-Х в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (ИМин УрО РАН). Состав рассеянных элементов в шлаке измерялся на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700х (ИМин УрО РАН, аналитик К.А. Филиппова). Для метрологического контроля качества анализа использовался международный стандарт базальта BCR-2.

Элементы-примеси в кристаллах оливина определялись методом лазерной абляции на массспектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700х (ИМин УрО РАН, аналитик Артемьев Д.А.) 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 – Не, 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.

Геохимические 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.

Объекты исследования и их археологическая позиция

Для исследований использовались образцы с поселений Каменный Амбар, Сарым-Саклы и Устье. Объекты принадлежат к укреплённым поселениям бронзового века, относятся к синташтинской культуре Южного Урала и перекрыты более поздними петровской и срубно-алакульской культурно-историческими общностями (Koryakova, Epimakhov, 2014). Фрагменты металлургических шлаков встречаются на всех поселениях, как на территории жилищных комплексов, так и за границами городищ. Среди металлургических шлаков бронзового века на Южном Урале авторами выделяется две основные группы, отличающиеся по минеральному и химическому составу: 1) хромитсодержащие, 2) сульфидсодержащие (табл. 1). Шлаки, относящиеся к хромитсодержащему типу, содержат реликтовые включения хромшпинелидов и характеризуются большим количеством стекла; в сульфидсодержащем типе отмечаются отдельные включения вторичных сульфидов при полном отсутствии хромшпинелидов и большом количестве магнетита. Для изучения состава оливина использовались фрагменты, относящиеся к хромитсодержащему типу, характерному для синташтинской культуры бронзового века.

Образцы, использованные для геохимического картирования методом LA-ICP-MS, отобраны с поселения бронзового века 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.

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 скруглённо-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. ВС и срубно-алакульский 1980–1780 cal. ВС (Ерimakhov, Krause, 2013).

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 Устье находится в 30 км севернее г. Карталы, на севере степной части Южного Ура-*Таблица 1*

Минералогические типы металлургических шлаков поселений бронзового века Южного Урала

Table 1

Minera	logical types of metallurg	ical slags of the Bronze A	ge settlements, Sout	h Urals
Тип	Хромитсод	цержащий	Сульфидсо	держащий
Минеральный состав	Оливин 60–85%, стекло Реликты: хромшпинели кварц) 10–40 %, магнетит 5% ды, серпентиниты,	Оливин 60–80 %, с магнетит 10–30 % Реликты: халькози	текло 10–15 %, н, ковеллин
Морфология оливина	Призматические зоналы цепочечные и скелетные	ные кристаллы, с кристаллы	Цепочечные и скел	етные кристаллы
Химический состав, мас. %.	SiO ₂ 31–40 TiO ₂ 0.1–0.3 Al ₂ O ₃ 2.3–5.8 Fe ₂ O ₃ 3.7–25 FeO 32–46 MnO 0.1–0.7	MgO 4.2–11 CaO 1.4–3.7 Na ₂ O 0.1–0.6 K ₂ O 0.3–1.1 P ₂ O ₅ 0.2–0.7 CuO 0.6–2.9	SiO ₂ 15–21 TiO ₂ 0–0.1 Al ₂ O ₃ 1.0–2.3 Fe ₂ O ₃ 16–33 FeO 37–57 MnO 0.04–0.1	MgO 0.8–1.8 CaO 1.2–2.9 Na ₂ O 0–0.6 K ₂ O 0.04–0.11 P ₂ O ₅ 0.3–0.5 CuO 2.6–8.7
Некоторые рассеянные элементы, ррт	Cr 600–1200 Ni 170–860 Co 95–200 V 55–210 As 50–910	Zn 10–200 Sb 1–10 Sn 1–8.5 Mo 3–26 Se 1–20	Cr 7–23 Ni 3–52 Co 300–550 V 13–28 As 0–18	Zn 15–110 Sb 0–4 Sn 3–7 Mo 40–68 Se 18–90

поселений бронзового века Южного Урала



ла, в 5.8 км юго-западнее пос. Солнце (Варненский район, Челябинской обл.) (см. рис. 1). 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 наличие двух периодов: синташтинского и петровского. Значительная часть артефактов, найденных здесь, связана с металлургией и металлообработкой меди – тут установлены остатки металлургических печей, медные руды, шлаки, капли и слитки металла, заготовки-отливки, металлические изделия (Древнее Устье..., 2013).

Минералого-геохимическая характеристика хромитсодержащих шлаков

Хромитсодержащие металлургические шлаки с поселений Каменный Амбар, Сарым-Саклы и Устье характеризуются полной схожестью по текстурно-структурным и минералого-геохимическим особенностям. Они представлены фрагментами с порфировидной структурой, основную массу составляют новообразованные кристаллы оливина, магнетит и стекло, иногда встречаются включения металлической меди, реликтовые минералы пред*Рис. 1.* Схема местонахождения памятников бронзового века в Южном Зауралье.

Fig. 1. Location of the Bronze Age archaeological sites in the South Trans-Urals.

ставлены серпентином и хромшпинелидами. Соотношение оливина к стеклу примерно 4:1.

Оливин образует призматические идиоморфные зёрна, часто с хорошо выраженной зональностью (рис. 2) и скелетные кристаллы. В отражённом свете по периферии зёрен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями. Минерал представлен фаялитом (табл. 2.), однако в центральных частях кристаллов увеличивается количество форстеритового минала, иногда переходящего в форстерит.

Стекло, составляющее от 10 до 40 % шлака, включает большое количество мелких цепочечных и перистых кристаллов оливина. Состав стекла по результатам СЭМ весьма непостоянный, в том числе из-за попадания в область пучка электронов микролитов фаялита, в целом соответствует (мас. %): SiO₂ 40–50, Al₂O₃ 7–18, TiO₂ 0–1.0, FeO 20–30, MgO 0–2.0, CaO 7–14, Na₂O 0.3–2.0, K₂O 0.4–2.0, P₂O₅ 0.5–1.0, SO₃ 0–0.9, CuO 0–1.0.

Магнетит образует идиоморфные индивиды размером 5–15 мкм, скелетные кристаллы и мелкие симплектитовые вростки в оливине. Количество магнетита в образце обычно не превышает 5 %.

Реликтовые минеральные включения представлены хромшпинелидами размером 0.1–0.5 мм, которые встречаются как в виде идиоморфных, так и ксеноморфных зёрен, с изъеденными границами. Зачастую наблюдаются пористые или частично разрушенные выделения. По периферии обычно развивается тонкая (3–5 мкм) сплошная или прерывистая хроммагнетитовая кайма. Состав хромшпинелидов варьирует в диапазоне (мас. %): Cr_2O_3 45–60; Al_2O_3 8–15; MgO 4–11; FeO 20–28; TiO₂ 0.1–0.4; MnO 0–0.3; в некоторых присутствует примесь V_2O_5 до 0.25; ZnO до 0.2; CoO до 0.1; NiO до 0.1 (Зайков и др., 2013).

Среди реликтовых обломков встречаются ксенокласты кварца и серпентинизированных ультрабазитов размером от 0.1 мм до 2 мм, часто с оплавленными краями. Присутствие реликтов серпентинитов говорит о неравномерном прогреве протолита.

Расплавные включения представлены однофазными включениями меди изометричной, округлой, реже вытянутой форм, размером от первых микрометров до нескольких миллиметров. Состав по данным рентгенофлюоресцентного анализа представлен чистой медью с примесью Fe до 1.5 %, Sn, As, Ag, Zn, Ni и Co – сотые доли процента.

По данным силикатного анализа (табл. 3), хромитсодержащие шлаки характеризуются следующим химическим составом (мас. %): SiO₂ 31–40, Al₂O₃ 2.3–5.8, Fe₂O₃ 4–25, TiO₂ 0.1–0.2, FeO 32–46, MnO 0.1–0.7, MgO 4–11, CaO 1.4–3.7, Na₂O 0.05–0.65, K₂O 0.3–1.1, P₂O₅ 0.2–0.5, CuO 0.6–2.9. По данным валового ICP-MS анализа, содержание некоторых рассеянных элементов в хромитсодержащем типе составляет (ppm): Cr в 600–1200, V – 55–210, Ni – 170–860, As – 50–910, Co – 95–200, Mo – 3–26, Se – 1–20.

Состав оливинов

Картирование относительно крупных (0.4– 0.6 мм) кристаллов оливина позволило выявить элементы-примеси, приуроченные к разным зонам, кайме и стеклу шлака (рис. 3). Помимо основных компонентов Si, Fe и Mg, значительную долю состава занимают элементы-макропримеси Ni, Co, Cr и Mn. Их распределение демонстрирует ярко выраженную зональность.

Железо. Из-за высокого содержания железа в оливине, на картах LA-ICP-MS не удается зафиксировать зональность. Тем не менее, она хорошо выявляется с помощью СЭМ (см. табл. 2). В цен-



Рис. 2. Зональные кристаллы оливина в металлургических шлаках поселения Каменный Амбар. Фото в отраженных электронах.

Fig. 2. Zonal olivine crystals in metallurgical slags of the Kamenny Ambar settlement. BSE image.

тральной зоне кристаллов с поселения Каменный Амбар содержание FeO находится в пределах 56– 63.5 мас. %, в промежуточной зоне, светлой в отраженных электронах, соответствует содержание FeO 63–65 мас. %, в кайме 65–70 мас. %. В другом образце наблюдается появление в центральных частях форстерита и соответственно значения Fe падают до 40–42 мас. %, а в кайме – до 44– 56 мас. %. На поселении Сарым-Саклы в центральной зоне кристалла содержание FeO соответствует 35– 45 мас. %, в кайме 55–60 мас. %. На поселении Устье светлая и тёмная в BSE зоны не сильно отличаются по содержанию FeO, которое соответствует 59–64 мас. %.

Таблица 2

Химический состав хромитсодержащих металлургических шлаков поселения Каменный Амбар

Table 2

N⁰	№ пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H_2O^-	P_2O_5	CuO	Сумма
1	718/2761	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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
C	реднее	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	

Chemical composition of chromite-bearing metallurgical slags of the Kamenny Ambar settlement

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

Note: analyses were performed in the South Urals Center for Collective Use of Mineral Materials at the Institute of Mineralogy UB RAS following 163-Kh standard method.

S	
Таблица	

60

Table 3

Состав зональных оливинов металлургических шлаков бронзового века

Composition of zonal olivine of the Bronze Age metallurgical slags

$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
M_{e} M_{e} oбp. $M_{ecofp.}$ M_{ecro} analuras SiO_{2} FeO MgO CaO 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 2 1 1 2 3 4 5 6 7 2 1 1 3 4 5 6 7 2 1 1 2 3 4 5 6 0 <
M_{e} M_{e} oбp. Mecro анализа SiO ₂ FeO MgO 1 2 3 4 5 6 16 1 2 30.34 61.32 8.30 8.30 2 1 1 30.34 61.32 8.30 3 30.34 61.32 8.30 9.30 9.30 9.30 9.30 9.30 9.476 3.90 5 3214-718, 11emp 30.36 67.01 1.42 3.90 67.01 1.42 6 3214-718, Kaňma 31.34 63.81 4.56 3.90 6 3214-718, Inempokesyr. 304a 31.31 64.51 5.90 1.47 7 Mocap Ees 304arbhocru 31.34 65.00 1.45 3.90 11 Mocap Ees 304arbhocru 31.34 65.37 2.41 7.76 12 Bes 304arbhocru 31.30 65.37 2.41 7.76 1.63 12
M_0 M_0 oбp. Mecro анализа SiO_2 FeO η'_Π 2 3 4 5 1 2 3 4 5 1 2 3 1 5 5 1 2 3 1 3 4 5 2 Промежут. зона 31.00 64.76 6 64.76 5 3214-718, Промежут. зона 31.31 64.51 64.51 6 3214-718, Промежут. зона 31.36 65.06 67.01 7 10 5314 53.33 66.00 67.01 8 Кайма 31.34 63.81 66.00 66.00 10 Амбар Кайма 31.30 66.16 67.01 11 Без зональности 31.36 65.01 56.31 11 Без зональности 31.30 66.00 56.31 11 Без зональности 31.30 66.26 66.25
M_{e} M_{e} oбp. Me cro анализа SiO_{2} π/π 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 2 Промежут. зона 31.31 5 Центр 30.69 6 3214-718, Кайма 31.36 6 3214-718, Промежут. зона 31.36 7 поселение Без зональности 31.34 9 Амбар Без зональности 31.34 11 Еез зональности 31.34 31.34 12 Без зональности 31.34 31.34 11 Без зональности 31.34 31.34 12 Без зональности 31.34 32.41 13 Амбар Без зональности 32.32 14 Без зональности 31.36 32.41 15 Без зональности 32.41 32.41 16 3260r/718,
M_{0}^{b} M_{0} oбp. Mecro анализа Π/Π 2 3 Π/Π 2 3 1 2 3 1 2 3 1 2 3 1 2 3 2 1 1 2 1 1 3 1 1 6 $3214-718$, 1 6 $3214-718$, 1 7 $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ 6 $3214-718$, 1 10 $Am6ap$ $5e3$ 30HaJIBHOCTH 11 $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ 11 $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ 11 $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ 11 $100 \text{ mocwsyr. 30Ha}$ $100 mocwsyr. 3$
№ № обр. 11 2 1 2 1 2 1 2 2 3 4 5 5 3214-718, 6 3214-718, 7 поселение 8 Каменный 10 Амбар 11 226 12 3260г/718, 13 14 15 Амбар 22 3260г/718, 12 10 23 4027/718, 10 Амбар 23 4027/718, 16 3260г/718, 17 поселение 23 4027/718, 23 33 33 161y-10656, 33 161s-10656, 33 Устье 34 Устье
$\begin{array}{c} \mathbb{N} \\ $

МИНЕРАЛОГИЯ 4(1) 2018

											Окончание таблицы 3
-	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12
36		Центр	35.25	37.29	26.63	0.17	I	0.26	I	$ (Mg_{1.12}Fe_{0.88}Ca_{0.01})_2Si_{0.99}O_4 $	${ m Fo}_{55.77}{ m Fa}_{43.83}{ m La}_{0.26}$
37	w641-10-23,	Кайма	31.98	54.94	11.49	0.34	0.32	I	Ι	$(\mathrm{Fe}_{1.44}\mathrm{Mg}_{0.54}\mathrm{Ca}_{0.01}\mathrm{Mn}_{0.01})_2\mathrm{SiO}_4$	$Fa_{72.12}Fo_{26.88}La_{0.57}Tf_{0.43}$
38	поселение	Центр	35.62	34.47	29.05	0.19		0.19	I	$(Mg_{1,2}Fe_{0,8}Ca_{0.01})_{2.01}Si_{0.99}O_{4}$	Fo _{59.86} Fa _{39.86} La _{0.28}
39	Capbim-	Кайма	31.68	56.58	10.28	0.47		0.23	Ι	$(\text{Fe}_{1.49}\text{Mg}_{0.48}\text{Ca}_{0.02}\text{Mn}_{0.01})_{1.99}\text{SiO}_4$	$Fa_{74.94}Fo_{24.26}La_{0.8}$
40	CakJIbI	Центр	33.98	44.62	20.99	0.22		0.22	I	$(Fe_{1.09}Mg_{0.91}Ca_{0.01})_{2.01}Si_{0.99}O_4$	$Fa_{54,21}Fo_{45,45}La_{0,34}$
41		Кайма	31.18	60.29	7.10	0.81	0.19	I	Ι	$(Fe_{1.62}Mg_{0.34}Ca_{0.03})_2SiO_4$	$Fa_{81.1}Fo_{17.02}La_{1.4}Tf_{0.49}$
Ι	Тримечание: С) M, Tescan Vega 3	(аналитик	: И. А. Бл	инов). П	рочерк	– не обн	аруженс	; * - 0.4	ю мас. % NiO.	

МИНЕРАЛОГИЯ 4(1) 2018

Note. VEGA3 TESCAN SEM (analyst I.A. Blinov), dash – is not detected; * – 0.46 wt. % NiO.

Содержание элементов-примесей в оливинах металлургических шлаков с поселений бронзового века

Таблица 4

Table 4

Trace element composition of olivine of the Bronze Age settlements metallurgical slags

No of a						Дан	IHBIE LA-IC	P-MS, ppm					
.doo avc	Z	Co	Ni	Cr	Mn	Τi	Λ	Cu	\mathbf{As}	Zn	Sb	Sn	Р
3214- 718	11	$\frac{104-199}{156}$	<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	$\frac{11-16}{13}$	$\frac{0.15-0.6}{0.32}$	$\frac{0.8{-}1.5}{1.1}$	<u>519–1128</u> 744
718- 4027	29	<u>101–319</u> 255	$\frac{211-1640}{870}$	$\frac{177-4800}{1397}$	<u>839–1411</u> 1253	$\frac{28-840}{131}$	$\frac{4.6-106}{15.6}$	<u>886–9900</u> 2968	$\frac{1-94}{26}$	<u>24–36</u> 28	$\frac{0-1.1}{0.23}$	$\frac{0.7-3.5}{1.2}$	<u>190–511</u> 309
161y- 10656	10	$\frac{71-279}{170}$	<u>143–1114</u> 465	$\frac{18-308}{108}$	<u>2200–3733</u> 3071	<u>136–1920</u> 669	$\frac{11-76}{36}$	<u>607–4800</u> 2784	$\frac{14-8130}{1534}$	<u>135–192</u> 161	$\frac{0.1-9.7}{3.1}$	$\frac{0.5-4.8}{1.6}$	<u>234–1433</u> 771
w641- 10-23	28	$\frac{61-318}{152}$	$\frac{71-1384}{395}$	719–7900 2144	$\frac{591-805}{676}$	$\frac{76-1320}{313}$	<u>25–172</u> 57	$\frac{122-5400}{1358}$	<u>8280</u> 74	<u>25–60</u> 36	$\frac{0.05-2.6}{0.3}$	$\frac{0.6-2.1}{1}$	<u>64–143</u> 94
Π		A				V ~:1~ 7700			NT 117		010	V V L	

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

Note: Analyses were carried out on an Agilent 7700x mass-spectrometer equipped by laser New Wave Research UP-213 (analyst D.A. Artemyev). Sample 3214-718 and 718-4027 – Kamenny Ambar settlement, 161y-10656 – Ustye settlement, w641-10-23 – Sarym-Sakly settlement; N – number of analyzes.



Рис. 3. Зёрна оливина в металлургическом шлаке (отраженный свет) и геохимические карты распределения некоторых элементов. Содержания элементов приведены в ppm.

Fig. 4. Olivine grain in metallurgical slag (reflected light) and geochemical maps of distribution of some elements. The contents of elements are in 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 содержание 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. На карте оливина поселения Каменный Амбар отмечается, что в центральной части кристалла 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. 4). Для поселения Устье показатели варьируют в пределах 150–1100 ppm, Сарым-Саклы – 150–1400 ppm.

Кобальт из элементов-примесей проявляет наиболее чёткую зональность. На карте распределения видно, что в локальной центральной части кристалла содержание Со превышает 350 ppm, снижаясь в переходной зоне до 150–250 ppm, и в кайме – до 50–100 ppm. Точечные анализы показали средние значения Со по 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 Со не характерен и его содержания не превышают 30 ppm.

Хром. Металлургические шлаки с 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, как захваченными кристаллом, так и локализованными в общей массе. По результатам точечных анализов содержания Cr в оливинах варьируют в Каменном Амбаре – 200–5000 ppm, Сарым-Саклы – 700–7000 ppm. Другая картина

МИНЕРАЛОГИЯ 4(1) 2018

наблюдается для поселения Устье, в которых значения Cr соответствуют природным аналогам и находятся в пределах 20–200 ppm.

Марганец. По геохимическим картам распределение Мп в оливинах сравнительно однородное, за исключением границ зёрен и внутренних включений, и лежит в пределах 1300–2000 ррт, на границе фаялитовая кайма–стекло содержание марганца снижается до 1000–1200 ррт. В стекле шлака содержание Mn составляет 300–800 ррт. Точечные анализы показывают характерные содержания Mn 800–4000 ррт для Каменного Амбара, Сарым-Саклы – 600–800 ррт, Устье – 2000–4000 ррт.

Медь в основном приурочена к расплавным включениям и микровключениям металла в стекле и зёрнах оливина. Образует слабовыраженную зональность в кристаллах оливина, по результатам точечных анализов в образцах с 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 Си объясняются не только изоморфной примесью в составе минерала, но и захватом мелких расплавных 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 по результатам точечных анализов с поселений Каменный Амбар и Сарым-Саклы, 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. 4).

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 ррт. Для Сарым-Саклы значения лежат в границах 10–200 ррт. На поселении Устье также фиксируются значительные содержания As, варьирующие в широких пределах 300–8500 ррт (см. табл. 4), что даже при разбросе значений, сильно 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 Ті 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 новообразованным включениям магнетита в стекле, где абсолютные содержания его лежат в значениях 150–300 ppm. В оливинах из различных поселений содержания V варьируют в схожих 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, связано 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 превосходит 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 зерном расплавных включений стекла при кристаллизации. РЗЭ в основном приурочены к стеклу, где их содержание в 4–5 раз выше.

Концентрации РЗЭ в оливинах металлургических шлаков на порядок выше и достигает нескольких десятков ррт, чем в таковых из ультрабазитов Урала, где содержания РЗЭ находятся ниже предела обнаружения, который 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. 4) большинство анализов демонстрируют нормальное распределение, часто проявлены отрицательные и положительные аномалии, особенно в образцах с поселений Каменный Амбар и Сарым-Саклы. Более интересная ситуация связана с оливинами поселения Устье (см. рис. 4), которые демонстрируют нормальное распределение с ярко выраженной отрицательной аномалией Се.

Обсуждение результатов

Оливины хромитсодержащих металлургических шлаков бронзового века по результатам LA-ICP-MS анализа показали значительные различия в составе, по сравнению с природными аналогами. В целом, значения многих элементов-примесей в оливинах металлургических 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.

В распределении элементов наблюдаются определённые закономерности. Мд проявляет обратную зависимость с Fe, что является типичным (Минералы..., 1972). Кристаллы оливина в шлаках концентрируют в себе различные элементы-примеси от первых ррт до первых процентов. При этом распределение некоторых из них 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 фаяли-



Puc. 4. Графики распределения РЗЭ в оливинах древних металлургических шлаков, нормированных к хондриту. *Fig. 4.* Chondrite-normalized REE patterns of olivines of historical metallurgical slags.

товая кайма-стекло содержание марганца незначительно снижается. Захват Cr оливином при низком давлении, может быть объяснён отклонением условий кристаллизации от равновесных, в частности явлениями переохлаждения (Fodor, Keil, 1976). Среди элементов-примесей наиболее информативными и проявляющими наиболее чёткую зональность являются Ni и Co. Содержания Ni в большинстве природных оливинов из ультрабазитов Урала, напротив, выше, чем таковые в шлаках (рис. 5), 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 минералах ультрабазитовых массивов содержание NiO варьирует в пределах 0.3-0.6 % (Минералы..., 1972), в магнезиальных оливинах кимберлитов до 0.4 %. В оливинах кимберлитовых трубок отмечают чёткую зональность по Ті (Соболев и др., 2015), в шлаках этого не наблюдается из-за концентрации элемента в стекле, возможно, это связано с низкими температурами и 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 довод подтверждается исследованиями расплавных включений в шлаках.

Оливины, кристаллизующиеся из природных расплавов, концентрируют в себе крайне малое количество редкоземельных элементов (Леснов, 2000). РЗЭ в небольших количествах отмечаются в оливинах кимберлитов (Минералы..., 1972). Содержание РЗЭ в оливинах шлаков намного выше, что может объясняться 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. Наличие подобных аномалий распределения РЗЭ в образцах из поселения Устья может свидетельствовать об использовании в качестве понижающего температуру плавления флюса при плавке руды морских известняков, широко распространённых в районе.

В результате исследования морфологии и зональности зёрен оливина установлена следующая схема кристаллизации шлаков: сначала из расплава формируется фаялит с бо́льшим количеством форстеритового минала, потом, со снижением температуры, вокруг зёрен образуется фаялитовая кайма, затем ксеноморфные и скелетные агрегаты магнетита, заполняющие трещины и пустоты в срастаниях, последним происходит закалка стекла и затвердевание металлической меди. К магнезиальной части кристалла тяготеют Ni, Co, отчасти Cr и Mn. Фаялитовая кайма принципиально не обогащена какими-либо примесями по сравнению с другими фазами, но содержит большие концентрации элементов, характерных для стекла. Микровключения новообразованного магнетита концентрируют в себе Cr, V, отчасти Ті. 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 РЗЭ. К фазе металлической меди приурочены повышенные содержания Zn и As.



Рис. 5. Отношение содержаний некоторых элементов в оливинах металлургических шлаков с поселений бронзового века и ультрабазитов Урала.

Fig. 5. Correlation of some elements in olivines of metallurgical slag from the Bronze Age settlements and ultramafic rocks of the Urals.

Выводы

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 (Ca, P, P3Э). Показано, что оливины шлаков, кристаллизующиеся из металлоносного расплава, сильно отличаются по содержанию элементов-примесей от природных глубинных аналогов. Нехарактерные для минерала повышенные содержания РЗЭ и неравномерное распределение их в зерне свидетельствует о захвате включений стекла оливином при кристаллизации.

В результате LA-ICP-MS картирования удалось установить, что кристаллы оливина при быстром застывании шлака с легкостью могут вмещать в себя микровключения стекла, магнетита и металлических фаз, что сказывается, в ряде случаев, на повышенных концентрациях этих элементов в точечных анализах.

Изученные хромитсодержащие шлаки синташтинской культуры соответствует использованию на начальном этапе развития наиболее богатых и легко обогатимых азурит-малахитовых руд зоны окисления медно-колчеданных и медно-скарновых месторождений, локализованных в ультрабазитах (Grigoryev et al., 2005). Отличия заключались в использовании температуроснижающих флюсов, имеющих разный генезис. В последующие этапы развития металлургии в процесс вовлекались халькозин-ковеллиновые руды зоны вторичного сульфидного обогащения с меньшей долей литофильного субстрата, что нашло отражение в минеральном и химическом составе шлака.

Авторы благодарят Виноградова Н.Б., Кориневского В.Г., Корякову Л.Н., Савельева Д.Е., Чечушкова И.В. за предоставление образцов для исследований.

Исследования выполнены в рамках Программы госбюджетной темы № АААА-А16-116033010015-9 Института минералогии УрО РАН, аналитические работы поддержаны грантом РФФИ № 16-36-00299 мол_а.

Литература

Древнее Устье: укрепленное поселение бронзового века в Южном Зауралье (2013) Отв. ред. Н.Б. Виноградов; науч. ред. А.В. Епимахов. Челябинск, Абрис, 482 с. Зайков В.В., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Ткачев В.В., Носкевич В.В., Епимахов А.В. (2013) Горнометаллургические центры бронзового века в Зауралье и Мугоджарах. Известия Иркутского государственного университета. Серия «Геоархеология, этнология, антропология», 1(2),174–195.

Ланда Э.А., Багдасаров Э.А., Марковский Б.А., Хотина М.И. (1978) Об особенностях химического состава оливинов вулканогенных ультрамафитов Меймеча-Котуйского региона и Камчатки. Записки Всесоюзного минералогического общества, СVII(3), 280–290.

Леснов Ф.П. (2000) Закономерности распределения редкоземельных элементов в оливинах. Записки Российского минералогического общества. **129**(6), 88–103.

Макурова М.Р., Петров Ф.Н. (2017) Аркаим – «Страна городов». Путеводитель по «бронзовому кольцу России». Заповедник «Аркаим». Челябинск: АБРИС, 55 с.

Минералы. (1972) Силикаты с одиночными и сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами. III(I). М., Наука, 883 с.

Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В. (2015) Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизменённого кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита. *Геология и геофизика*, **56**(1–2), 337–360.

Черных Е.Н. (1970) Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М. Наука, 181 с.

Epimakhov A. Krause R. (2013) 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, 129–146.

Fodor R.V., Keil K. (1976) A komatiite-like lithic fragment with spinifex texture in the Eva meteorite: origin from a Supercooled impact-melt chondritic parentage. *Earth Planet Sci. Lett.*, **29**(1), 1–6.

Grigoriev S.A., Dunaev A.Yu., Zaikov V.V. (2005) Chromites: an indicator of copper ore source for ancient metallurgy. *Doklady Earth Sciences*, **400**(1), 95–98.

Koryakova L.N., Epimakhov A.V. (2014) The Urals and Western Siberia in the Bronze and Iron Ages. Cambridge university press, 384 p.

Krause R., Koryakova L.N. (2013). Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia). Bonn, 352 p.

References

[Ancient Ustye: fortified Bronze Age settlement in the Southern Trans-Urals] (2002). Ed. N.B. Vinogradov; sci. Ed. A.V. Epimakhov. Chelyabinsk: Abris, 482 p. (in Russian) **Epimakhov A. Krause R.** (2013) 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, 129–146.

Fodor R.V., Keil K. (1976) A komatiite-like lithic fragment with spinifex texture in the Eva meteorite: origin from a Supercooled impact-melt chondritic parentage. *Earth Planet Sci. Lett.*, **29**(1), 1–6.

Zaykov V.V., Yuminov A.M., Ankushev M.N., Tkachev V.V., Noskevich V.V., Epimakhov A.V. (2013) [Bronze Age mining metallurgical centres in the Trans-Urals and Mugodgary]. Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Geoarkheologiya, etnologiya, antropologiya» [Izvestiya of Irkutsk State University. Series «Geoarchaeology, ethnology, anthropology»], 1(2), 174–195 (in Russian)

Grigoriev S.A., Dunaev A.Yu., Zaikov V.V. (2005) Chromites: an indicator of copper ore source for ancient metallurgy. *Doklady Earth Sciences*, **400**(1), 95–98.

Koryakova L.N., Epimakhov A.V. (2014) The Urals and Western Siberia in the Bronze and Iron Ages. Cambridge University press, 384 p.

Krause R., Koryakova L.N. (2013). Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia). Bonn, 352 p.

Landa E.A., Bagdasarov E.A., Markovskiy B.A., Khotina M.I. (1978) [Features of chemical composition of olivine from volcanogenic ultramafitc rocks of Meimecha-Kotuy region and Kamchatka]. Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Proceedings of All-Union Mineralogical Society], CVII(3), 280-290. (in Russian)

Lesnov F.P. (2000) [Regularities in the distribution of rare-earth elements in olivine]. Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva [Proceedings of Russian Mineralogical Society]. 129(6), 88–103. (in Russian)

Makurova M.R., Petrov F.N. (2017) [Arkaim – the Country of Cities. Guide to the «bronze ring of Russia». Arkaim reserve]. Chelyabinsk: ABRIS, 55 p. (in Russian)

Minerals. (1972) [Silicates with single and double silicon-oxygen tetraedrs]. III(I). M., Nauka, 883 p. (in Russian)

Sobolev N.V., Sobolev A.V., Tomilenko A.A., Kovyazin S.V., Batanova V.G., Kuzmin D.V. (2015) [Paragenesis and zonation complex of olivine phenocrysts from the unchanged kimberlites of the Udachnaya-Vostochnaya tube (Yakutia): connection with the conditions of formation and evolution of kimberlite] *Russian Geology and Geophysics*, 56 (1–2), 337–360.

Chernykh E.N. (1970) [Ancient metallurgy of the Urals and Volga region]. M. Nauka, 181 p. (in Russian)

Поступила в редакцию 12 марта 2018 г.