УДК 553.331:549.3(470.5)

МИНЕРАЛЫ МЕДИ, НИКЕЛЯ И МЫШЬЯКА В РУДАХ НОВОТЕМИРСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

И.А. Блинов¹, М.Н. Анкушев¹, М.А. Рассомахин², П.С. Медведева³

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; ivan_a_blinov@mail.ru ²Ильменский государственный заповедник, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия ³Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, пр. Ленина 69, г. Челябинск, 454080 Россия

CU, NI AND AS MINERALS IN ORES FROM THE NOVY TEMIR IRON OCCURENCE (SOUTH URALS)

I.A. Blinov¹, M.N. Ankushev¹, M.A. Rassomakhin², P.S. Medvedeva³

¹Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; ivan_a_blinov@mail.ru ²Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia ³South Ural State Humanitarian-Pedagogical University, pr. Lenina 69, Chelyabinsk, 454080 Russia

Новотемирское проявление железа с магнетитовыми рудами и медной минерализацией локализовано в центральной части Куликовского серпентинитового массива на Южном Урале. На рудопроявлении в эпоху бронзового и раннего железного веков добывалась медь. Первичные минералы Си представлены халькопиритом и борнитом. В зоне окисления развиты малахит, хризоколла, азурит, реже – делафоссит, ковеллин и халькозин. Помимо минералов меди, в рудах встречаются сульфиды, арсениды и сульфоарсениды Ni и Co – пентландит, никелин, кобальтин, недиагностированный арсенид никеля. В зоне окисления минералы Ni, Co и As развиты слабо, что, скорее всего, связано с редкостью их первичных форм.

Илл. 5. Табл. 4. Библ. 14.

Ключевые слова: гипергенез, Куликовский массив, Новотемирское проявление, геоархеология, Новотемирский рудник, металлургия бронзового века.

The Novy Temir Fe occurrence with magnetite ores and copper mineralization is confined to the central part of the Kulikovsky serpentinite massif. Copper was mined here ig the Bronze and Early Iron ages. The primary Cu minerals are chalcopyrite and bornite. The secondary Cu minerals in oxidation zone include malachite, chrysocolla, azurite, and rare delafossite, covellite and chalcocite. In addition to copper minerals, the ores contain Ni and Co sulfides, arsenides and sulfarsenides (pentlandite, nickeline, cobaltite, unidentified Ni arsenide). The Ni, As and Co minerals in oxidation zone are rare, which is related to their rare primary occurrence.

Figures 5. Tables 4. References 14.

Key words: supergenesis, Kulikovsky massif, Novy Temir Fe occurence, geoarcheology, Novy Temir mine, metallurgy of the Bronze Age.

Введение

Новотемирское проявление находится в 1.3 км к юго-востоку от пос. Новотемирский в Чесменском районе Челябинской области. Проявление локализовано в серпентинитах, осложнённых телами родингитоподобных метасоматитов. Предшествующими геологоразведочными работами на проявлении зафиксировано тело мартитизированной магнетитовой руды мощностью около 10 м в серпентинитах, ассоциирующее с хлорит-пренит- и хлорит-везувиан-пироксеновыми метасоматитами, развитыми по дайкам габбро. В массивной магнетитовой руде (69.5 % Fe₂O₃, 22.1 % FeO) отмечены гематит, халькопирит, иногда сфалерит; в густовкрапленной (44.8 % Fe₂O₃, 14.5 % FeO) – около 60 % магнетита и 3 % халькопирита. В рудах определено содержание Ag до 7.5 г/т. Предполагается позднемагматический генезис проявления. Рудное тело отработано с поверхности, а на глубину изучено слабо (Государственная..., 2001).

В 2014-2015 гг. в результате работ сотрудников Ильменского государственного заповедника и Института минералогии УрО РАН установлено, что окисленные медные руды на проявлении отрабатывались с поверхности в эпоху бронзового века (Юминов и др., 2015). Позже были обнаружены шурфы, относящиеся к раннему железному веку (Алаева и др., 2017). В настоящее время горные выработки, вскрывающие Новотемирское проявление, получили статус археологического памятника – древний рудник Новотемирский. Информация о минеральном составе руд Новотемирского проявления важна для изучения генезиса месторождений подобного типа, не представляющих в настоящее время промышленного интереса, но являющихся закономерной частью металлогении Урала. Знания о минеральном составе руд, использовавшихся в бронзовом и раннем железном веке, дают информацию о хозяйственных связях и технологиях древних сообществ региона.

Целью работы является установление минералого-геохимических особенностей медно-магнетитового оруденения Новотемирского проявления в серпентинитах. Основными задачами работы стали характеристика основных рудных и акцессорных минералов меди, мышьяка, никеля, изучение особенностей их химического состава.

Методы исследования

Состав минералов в полированных препаратах руд (16 образцов) определён на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-act при ускоряющем напряжении 20 кВ и «живом» времени 120 с (аналитик И.А. Блинов). Для количественного анализа использовались эталоны № 1362 (Micro-analysis consultants LTD) и MINM25-53, серийный номер 01-044 (Astimex Scientific Limited). Рентгенофазовый анализ четырёх образцов силикатов меди и шести образцов рыхлого материала

МИНЕРАЛОГИЯ 4(3) 2018

проведён на дифрактометре ДРОН 2.0 (аналитики П.В. Хворов, Е.Д. Зенович). Рентгенофлуоресцентный анализ выполнен на портативном приборе Innov-X α 400 в режиме Soil, время набора спектра 30 с (аналитик И.А. Блинов).

Геологическая характеристика

Новотемирское проявление приурочено 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 (О₂). Массив состоит из тектонически совмещенных блоков апогарцбургитовых и аполерцолитовых серпентинитов, габброидов и вмещающих вулканогенноосадочных пород. В зонах рассланцевания 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 тонкорассланцованным материалом мощностью 1-2 м. Породы хлоритизированы и оталькованы. В отдельных местах по трещинам и плоскостям рассланцевания наблюдаются вторичные минералы меди. Родингиты – это однородные мелкозернистые породы светло-серого цвета, разбитые сетью кливажных трещин на небольшие блоки. В составе пород преобладают гранат андрадитового ряда и пироксены при небольшом содержании хлорита. На поверхности фиксируются выходы бурых железняков, иногда с медной минерализацией.

Древняя выработка, вскрывающая рудопроявление 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. 2). Борта сглажены, дно плоское, полностью перекрыто техногенными наносами. Выработка окружена четырьмя оплывшими отвалами серповидной формы, которые разделены узкими проходами. В материале отвала пре-



Рис. 1. Схема геологического строения древнего рудника Новотемирский: 1 – серпентиниты, 2 – родингиты, 3 – предполагаемый контур разрабатывавшихся руд (по обломкам малахита, азурита и бурых железняков), 4 – предполагаемые геологические границы, 5 – контуры отвалов; 6 – днище карьера; 7 – щебень бурых железняков (а) и родингитов (б); 8 – контуры обогатительных площадок; 9 – контуры канавы.

Fig. 1. Geological structure of the Novy Temir historical mine: 1 - serpentinites, 2 - rodingites, 3 - inferred contour of exploited ores (according to location of malachite, azurite and limonites), 4 - inferred geological boundaries, 5 - contours of dumps; 6 - bottom of quarry; 7 - rubble of limonites (a) and rodingites (6); 8 - contours of concentrating areas; 9 - contours of a trench.



Puc. 2. Общий вид древнего рудника Новотемирский. *Fig.* 2. Overview of the Novy Temir historical mine.

обладает 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 хризо-



Рис. 3. Медно-магнетитовые руды Новотемирского проявления.

Fig. 3. Copper-magnetite ores from the Novy Temir occurrence.

колла. В рудах они встречаются часто совместно, в различных соотношениях. В современное время проявление не отрабатывалось, и о рудах можно судить лишь по оставшимся отвалам. На проявлении выделяются следующие типы медных руд: 1) окисленные малахитовые и хризоколловые руды в серпентинитах; 2) окисленные медные руды с малахитом, азуритом и хризоколлой, связанные с родингитами; 3) медно-магнетитовые руды с массивными, полосчатыми и вкрапленными текстурами и акцессорным халькопиритом (рис. 3). 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.

Первичные рудные минералы

Магнетит образует густую вкрапленность вплоть до массивных рудных прожилков во вмещающих серпентинитах. Минерал представлен изометричными зёрнами размером 0.1–0.5 мм с включениями кобальтина, кобальтпентландита, халькопирита, борнита и арсенида никеля размером до 30 мкм.

В серпентинитах присутствуют акцессорные **хромшпинелиды** в виде отдельных трещиноватых зёрен размером 0.5–1.0 мм. По периферии зёрен и по трещинам развивается хроммагнетит. По составу хромшпинелиды соответствуют алюмохромитам (Павлов, 1949) (мас. %): Cr_2O_3 50.5–52.6, Σ FeO 19.3–21.9, Al_2O_3 16.1–18.9, MgO 8.5–10.5, MnO 0.3–0.8 %, V_2O_3 0.25–0.45 (табл. 1).

Халькопирит встречается в виде отдельных зёрен и небольших прожилков мощностью 1–2 мм в родингитах. Зёрна халькопирита обычно окаймлены хризоколловой «рубашкой». Минерал также образует изометричные включения размером до 30–50 мкм в магнетите. Состав минерала близок к стехиометрическому (табл. 2).

Борнит образует редкие изометричные и каплевидные включения размером до 20–30 мкм в магнетите. Минерал диагностирован по ЭДС. Также встречено единичное зерно халькопирита и борнита со структурой распада (рис. 4а).

Никелин представлен редкими изометричными включениями размером 2–3 мкм в магнетите и андрадите из родингита.. Диагностирован по ЭДС. В гидроксидах железа также установлено зерно арсенида Ni (никелин?) размером 1–2 мкм, на ЭДС

Таблица 1

Состав хромшпинелидов (мас. %) из медьсодержащих серпентинитов

Table 1

| № п/п | Анализ | Cr_2O_3 | Al_2O_3 | MgO | FeO | V ₂ O ₅ | MnO | Сумма | Кристаллохимическая формула |
|----------|--------|-----------|-----------|-------|-------|-------------------------------|------|--------|---|
| 1 | 15407a | 52.28 | 16.26 | 8.92 | 21.49 | 0.45 | 0.60 | 100.00 | $(Fe_{0.55}Mg_{0.43}Mn_{0.02})_{1.00}(Cr_{1.34}Al_{0.62}Fe_{0.03}V_{0.01})_{2.00}O_4$ |
| 2 | 15407b | 52.55 | 16.13 | 9.04 | 21.35 | 0.28 | 0.65 | 100.00 | $(Fe_{0.55}Mg_{0.44}Mn_{0.02})_{1.00}(Cr_{1.34}Al_{0.62}Fe_{0.03}V_{0.01})_{2.00}O_4$ |
| 3 | 15407c | 52.14 | 16.36 | 8.62 | 21.85 | 0.43 | 0.60 | 100.00 | $(Fe_{0.56}Mg_{0.42}Mn_{0.02})_{1.00}(Cr_{1.34}Al_{0.63}Fe_{0.03}V_{0.01})_{2.00}O_4$ |
| 4 | 15407d | 51.85 | 18.26 | 10.16 | 19.46 | 0.27 | - | 100.00 | $(Fe_{0.51}Mg_{0.49})_{1.00}(Cr_{1.31}Al_{0.69}Fe_{0.01}V_{0.01})_{2.02}O_4$ |
| 5 | 15407e | 50.67 | 18.85 | 10.47 | 19.34 | 0.30 | 0.38 | 100.00 | $ (Mg_{0.50}Fe_{0.49}Mn_{0.01})_{1.00}(Cr_{1.27}Al_{0.70}Fe_{0.02}V_{0.01})_{2.00}O_4 $ |
| 6 | 15407f | 50.85 | 18.35 | 8.89 | 21.23 | 0.35 | 0.32 | 100.00 | $Fe_{0.56}Mg_{0.43}Mn_{0.01})_{1.00}(Cr_{1.29}Al_{0.69}Fe_{0.01}V_{0.01})_{2.00}O_4$ |
| 7 | 15407g | 50.70 | 18.12 | 9.31 | 20.60 | 0.43 | 0.83 | 100.00 | $(Fe_{0.53}Mg_{0.45}Mn_{0.02})_{1.00}(Cr_{1.28}Al_{0.68}Fe_{0.02}V_{0.01})_{2.00}O_4$ |

Composition (wt. %) of chromite from Cu-bearing serpentinites

Примечание. Здесь и далее: прочерк – не обнаружено; обр. № НТ 1-4. Формулы рассчитаны на три катиона. Излишки Fe²⁺ перенесены в позицию Fe³⁺.

Note. Here and hereafter, dash – not found; sample no. HT 1-4. Formulae are recalculated to three cations. Excess of Fe^{2+} is taken into account in position Fe^{3+} .

МИНЕРАЛОГИЯ 4(3) 2018

Таблица 2

Состав (мас. %) сульфидов, сульфоарсенидов и арсенидов

Table 2

| № п/п | Анализ | Минерал | S | Fe | Co | Cu | Ni | As | Сумма | Кристаллохим. формула |
|----------|---------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---|
| 1 | 17208a* | Vouvenum | 34.01 | 32.71 | - | 33.95 | - | - | 100.67 | $Cu_{1.00}Fe_{1.1}S_{2.00}$ |
| 2 | 18315d | лалькопирит | 34.14 | 30.38 | - | 36.00 | - | - | 100.52 | $Cu_{1.05}Fe_{1.02}S_{2.00}$ |
| 3 | 18315a | Халькозин | 22.03 | 5.05 | - | 72.92 | - | - | 100 | $(Cu_{1.66}Fe_{0.13})_{1.79}S_{1.00}$ |
| 4 | 18350e | Ковеллин | 27.64 | 5.12 | - | 66.82 | - | - | 99.58 | $(Cu_{1.21}Fe_{0.11})_{1.31}S_{1.00}$ |
| 5 | 15408d* | Kofa II IIII | 18.31 | 3.99 | 32.56 | _ | 0.99 | 44.15 | 100.00 | $(Co_{0.96}Fe_{0.12}Ni_{0.03})_{1.11}As_{1.03}S_{1.00}$ |
| 6 | 18315g | Кооальтин | 18.68 | 3.16 | 28.62 | - | 2.54 | 46.99 | 100 | $(Co_{0.83}Fe_{0.10}Ni_{0.07})_{1.00}As_{1.07}S_{1.00}$ |
| 7 | 15408e* | Кобальтпентландит | 31.31 | 16.75 | 36.23 | - | 15.71 | - | 100.00 | $(Co_{5.02}Fe_{2.45}Ni_{2.18})_{9.64}S_{8.00}$ |
| 8 | 17220a | Понтнонныт | 33.35 | 35.44 | 1.53 | - | 29.03 | - | 99.35 | $(Fe_{4.86}Ni_{3.8}Co_{0.2})_{8.66}S_{8.00}$ |
| 9 | 18350a | пентландит | 32.81 | 28.82 | 3.61 | _ | 35.04 | _ | 100.28 | $(Fe_{4.02}Ni_{4.63}Co_{0.48})_{9.13}S_{8.00}$ |
| 10 | 18350b | Орселит | _ | 1.20 | _ | 1.26 | 60.94 | 37.18 | 100.56 | $(Ni_{4.18}Fe_{0.09}Cu_{0.08})_{4.35}As_2$ |
| 11 | 15409a | Маухерит | _ | 2.44 | 4.8 | - | 43.85 | 48.91 | 100.00 | $(Ni_{9.15}Co_1Fe_{0.53})_{10.69}As_8$ |

Composition (wt. %) of sulfides and arsenides Cu, Ni

Примечание. Формулы минералов рассчитаны на один (халькозин, ковеллин, кобальтин), два (халькопирит) и восемь (кобальтпентландит, пентландит) атомов серы и два (орселит) и восемь (маухерит) атомов мышьяка. * – содержания Fe, вероятно, завышены из-за влияния вмещающего магнетита.

Note. Formulae of minerals are recalculated to one (chalcocite, covellite, cobaltite), two (chalcopyrite), and eight (cobaltpentlandite, pentlandite) S atoms and two (orselite) and eight (maucherite) As atoms. * – the higher Fe contents are probably due to influence of host magnetite.

которого присутствуют линии As, Fe, Co и Ni; последнему соответствует самая высокая интенсивность.

Единичные слегка вытянутые зёрна арсенидов Ni размером 3–4 мкм обнаружены в магнетите и андрадите и представлены, вероятно, орселитом и маухеритом (см. табл. 2). Эти минералы имеют недостаток в катионной части, что является обычным для арсенидов Ni (http://www. handbookofmineralogy.org).

В магнетите и родингите обнаружено несколько слегка вытянутых каплевидных индивидов **кобальтина** размером 3–5 (реже 10) мкм. В единичных случаях получен количественный анализ (анализ 15408d, 18315g, см. табл. 2). В магнетите найден каплевидный двухфазный кристаллоподобный агрегат размером 4.5 мкм в поперечнике, в котором кобальтин окаймляет никелин (см. рис. 46).

Пентландит в отдельных образцах интенсивно выветрелой руды образует изометричные включения размером до 1–2 мм с корродированной поверхностью. В минерале отмечается примесь Со до 3.6 мас. % (см. табл. 2). В магнетите установлено единичное субизометричное включение кобальтпентландита размером около 7 мкм.

Барит в бурожелезняковых агрегатах образует отдельные изометричные или слегка вытянутые

кристаллы и их скопления размером до 40–60 мкм. В составе отмечается примесь SrO до 5.34 мас. %.

Фторапатит представлен редкими изометричными зёрнами размером до 3–5 мкм. Определён по ЭДС.

Вторичные рудные минералы

Малахит широко распространён в рудах, где он образует сплошные спутанно-волокнистые массы, пятна, прожилки, реже отдельные кристаллы. Обычно ассоциирует с азуритом, а также выполняет пустоты в агрегатах гидроксидов железа и хризоколлы. В составе отмечаются примеси FeO до 2 мас. % (табл. 3).

Азурит образует пятна, прожилки, отдельные кристаллы и их сростки, губчатые агрегаты. Сплошные массы азурита распространены реже малахита. Ассоциирует с хризоколлой и гидроксидами железа. В составе отмечаются примеси FeO до 4.39 мас. % (см. табл. 3).

Силикаты Си широко распространены в зоне окисления Новотемирского проявления и представлены несколькими минералами с близким соотношением Cu/Si. По результатам рентгенофазового анализа четырёх проб диагностические отражения кристаллических фаз не выявлены. В связи с этим



Рис. 4. Сульфидные минералы Новотемирского проявления: А – зерно со структурой распада твёрдого раствора борнита (Brn) и халькопирита (Chp); Б – срастание никелина (Ni) и кобальтина (Co).

Здесь и на рис. 5 изображения в отраженных электронах. Mgt – магнетит.

Fig. 4. Sulfide minerals of the Novy Temir occurrence: A - grain with exsolution structure of solid solution of bornite (Brn) and chalcopyrite (Chp); <math>B - aggregate of nickeline (Ni) and cobaltite (Co).

Here and in Fig. 5, reflected electron images. Mgt – magnetite.

Таблица 3

Table 3

| Composition (wt. %) of secondary copper minerals | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|------------|-------|-------------------|------|--------------------------------|-------|--|--|--|--|
| № п | /п Анализ | Минерал | CuO | Cu ₂ O | FeO | Fe ₂ O ₃ | Сумма | Кристаллохимическая формула | | | |
| 1 | 17183j | | 71.09 | _ | 1.54 | _ | 72.62 | $(Cu_{1.95}Fe_{0.05})_2CO_3(OH)_2$ | | | |
| 2 | 171831 | Малахит | 70.58 | _ | 2.07 | _ | 72.65 | $(Cu_{1.94}Fe_{0.06})_2CO_3(OH)_2$ | | | |
| 3 | 17207i | | 71.85 | _ | 0.64 | — | 72.49 | $(Cu_{1.98}Fe_{0.02})_2CO_3(OH)_2$ | | | |
| 4 | 17171f | | 67.89 | _ | 1.43 | — | 69.31 | $(Cu_{2.93}Fe_{0.07})_3(CO_3)_{20}OH)_2$ | | | |
| 5 | 17171j | Азурит | 65.94 | _ | 3.60 | _ | 69.54 | $(Cu_{2,83}Fe_{0,17})_3(CO_3)_2(OH)_2$ | | | |
| 6 | 171711 | | 69.41 | _ | _ | _ | 69.41 | $Cu_{3,00}(CO_3)_2(OH)_2$ | | | |
| 7 | 17171o | | 68.76 | _ | _ | _ | 68.76 | $Cu_{3,00}(CO_3)_2(OH)_2$ | | | |
| 8 | 17207a | | 69.13 | _ | _ | _ | 69.13 | $Cu_{3,00}(CO_3)_2(OH)_2$ | | | |
| 9 | 17207d | | 64.75 | _ | 4.39 | _ | 69.14 | $(Cu_{2.79}Fe_{0.21})_3(CO_3)_2(OH)_2$ | | | |
| 10 | 17220c | | 67.93 | _ | 1.18 | — | 69.11 | $(Cu_{2.94}Fe_{0.06})_3(CO_3)_2(OH)_2$ | | | |
| 11 | 17183g | Делафоссит | _ | 46.19 | - | 53.02 | 99.21 | Fe _{1.01} Cu _{0.99} O ₂ | | | |

Состав (мас. %) вторичных минералов меди

Примечание. Формулы карбонатов рассчитаны на сумму катионов: малахит = 2, азурит = 3. СО₃ и ОН – теоретические. Делафоссит рассчитан на О = 2.

Note. Formulae of carbonates are recalculated to cation sum: malachite = 2, azurite = 3; CO_3 and OH values are theoretical; formula of delafossite is recalculated to O = 2.

можно предположить, что они, скорее всего, представлены рентгеноаморфным **медистым опалом** или **хризоколлой**. Скорлуповидные выделения хризоколлы более характерны для апородингитовых руд. Минерал образует сплошные массы и пятна с характерным раковистым изломом, а также выполняет пустоты и трещины. В образцах присутствует хризоколла нескольких разновидностей, которые отличаются в отраженных электронах, что связано с разным содержанием воды и соотношением Cu/Si (см. рис. 5а, табл. 4). Нередко силикаты Cu образуют прожилки вместе с азуритом или малахитом (см. рис. 5б), а также заполняют поры, в центральной части которых находятся кристаллы малахита (см. рис. 5в, табл. 3, 4).

В гидроксидах железа установлено единичное зерно делафоссита размером около 10 мкм. Зерно имеет диффузную границу с гидроксидами,



Рис. 5. Вторичные минералы меди Новотемирского проявления: А – две разновидности хризоколлы (Chrc), отличающиеся химическим составом и контрастом изображения в отраженных электронах; Б – прожилок, сложенный хризоколлой и малахитом (Mlc); В – заполнение пустот несколькими разностями хризоколлы и малахита.

Srp - серпентин.

Fig. 5. Secondary copper minerals of the Novy Temir occurrence: A – two varieties of chrysocolla (Chrc) distinct in chemical composition and contrast in reflected electrons; B – veinlet of chrysocolla and malachite (Mlc); B – filling of pores by varieties of chrysocolla and malachite.

Srp – serpentine.

Таблица 4

Химический состав (мас. %) тонких минеральных смесей

Table 4

| | Chemical composition (| | | | | | | | | | | |
|----------|------------------------|--------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|--------|
| № п/п | Анализ | Минералы | FeO | CuO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | As ₂ O ₅ | SO3 | NiO | Сумма |
| 1 | 17170a | | 65.48 | 0.46 | 7.02 | _ | _ | 1.33 | _ | _ | _ | 74.62 |
| 2 | 17170b | | 65.61 | 0.25 | 7.05 | _ | _ | 1.64 | _ | _ | _ | 74.54 |
| 3 | 17183a | | 55.32 | 8.85 | 6.02 | 2.02 | 0.23 | _ | _ | 0.39 | _ | 74.27 |
| 4 | 17183h | Гидроксиды | 69.89 | 3.14 | 5.69 | 2.81 | — | _ | | 0.20 | 0.34 | 82.07 |
| 5 | 17208b | железа | 62.66 | 3.24 | 8.09 | 0.75 | 0.42 | _ | 1.49 | _ | 0.43 | 77.08 |
| 6 | 17209b | | 58.85 | 4.15 | 11.50 | 2.41 | 0.09 | 0.3 | _ | 0.28 | _ | 77.57 |
| 7 | 17209c | | 66.51 | 1.53 | 9.12 | 0.62 | 0.18 | 0.22 | - | 0.24 | _ | 78.42 |
| 8 | 17209d | | 56.92 | 1.89 | 22.07 | 0.83 | 0.36 | 0.74 | - | 0.21 | _ | 83.01 |
| 9 | 17171h | | 12.93 | 27.34 | 48.42 | 0.43 | 0.83 | 2.48 | - | — | - | 92.44 |
| 10 | 17207b | Хризоколла | 0.27 | 45.60 | 21.55 | _ | 0.20 | _ | | _ | _ | 67.62 |
| 11 | 17207c | | 0.30 | 46.52 | 16.86 | _ | 0.16 | _ | - | _ | _ | 63.85 |
| 12 | 17183k | | 1.56 | 28.04 | 36.10 | 2.78 | 1.21 | 0.46 | - | — | _ | 70.16 |
| 13 | 17171p | Vanagara 1 | - | 51.05 | 33.31 | - | 0.20 | - | - | — | - | 84.57 |
| 14 | 172071 | лризоколла-1 | 1.08 | 43.87 | 18.74 | _ | 0.29 | _ | - | — | _ | 63.98 |
| 15 | 17171q | Vauaoroana 2 | 1.19 | 51.60 | 46.87 | - | 0.34 | - | - | - | - | 100.00 |
| 16 | 17207k | Аризоколла-2 | 18.11 | 10.52 | 49.66 | — | 0.92 | 2.87 | _ | 0.37 | 0.72 | 84.19 |
| 15 | 17207j | Хризоколла-3 | 2.54 | 44.23 | 30.27 | — | 0.46 | — | - | — | — | 77.51 |
| 18 | 17172b | Агрегаты | 23.76 | 30.84 | 11.14 | 0.21 | 0.47 | _ | 15.18 | 0.50 | _ | 82.10 |
| 19 | 17172c | минералов | 23.49 | 30.20 | 14.94 | _ | 0.51 | | 13.53 | 0.47 | _ | 83.14 |

Chemical composition (wt. %) of fine mixtures of minerals

Примечание.В минералах также установлены (мас. %) 0.34 MnO (ан. 17170а), 1.43 $\rm P_2O_5$ (ан. 17183а), 0.81 CoO и 0.21 K_2O (ан. 17207k).

Note. Minerals also contain (wt. %) 0.34 MnO (an. 17170а), 1.43 P_2O_5 (an. 17183а), 0.81 CoO и 0.21 K_2O (an. 17207k).

что свидетельствует о его замещении. Гидроксиды железа содержат примесь CuO (см. табл. 4). На поверхности агрегат покрыт хризоколлой. В образцах родингитов найдены редкие зерна ковеллина и халькозина размером до 10–15 мкм с примесью Fe среди андрадита (см. табл. 2).

Единственное зерно **акантита** размером около 1 мкм найдено в азурите, заполняющем пустоту в гидроксидах железа. Минерал диагностирован по ЭДС.

В рудах отмечаются субмикронные включения **йодаргирита**, определённого по ЭДС.

Редкие чрезвычайно неоднородные агрегаты минералов As характеризуются зональным, ячеистым и пятнистым строением. Размер относительно однородных агрегатов составляет 2–3 мкм, отдельных частиц – до 0.5–1.0 мкм. На ЭДС наблюдаются пики высокой интенсивности As, Fe, Cu, Si и O, и, можно предположить, что агрегат является смесью арсенатов Cu и Fe с гидроксидами железа и опалом или хризоколлой.

Рыхлый материал, представленный охрами из свежерасколотых штуфов руды и из отвалов, по минеральному составу представлен смектитизированным железистым хлоритом и гидроксидами железа.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали присутствие в первичных рудах Новотемирского проявления редких минералов Ni, Co, As и широкое распространение халькопирита, умеренное пентландита. Из вторичных минералов преобладают гидроксиды железа, карбонаты меди и хризоколла. Наличие делафоссита и замещение его гидроксидами железа подтверждает предположение о большей распространённости этого минерала в зонах окисления медных месторождений и проявлений (Белогуб и др., 2016).

Во время гипергенного минералообразования происходили изменения физико-химических условий. Отмечается рост кристаллов малахита, затем их растворение и цементация реликтов хризоколлой (см. рис. 5а). Несколько разновидностей хризоколлы также указывают на смену условий её образования. В процессе минералообразования малахит и хризоколла заполняли трещины (см. рис. 5б), что, скорее всего, реализовывалось смешением капиллярных растворов карбонатов и силикатов Си. Малахит также образовывался и после хризоколлы (см. рис. 5в).

Медь широко распространена в качестве примеси в гидроксидах железа. Сорбция Си на гидроксидах железа происходит в интервале *p*H 4.0–6.5 (Thornber, 1985). Широкое развитие карбонатов Си и хризоколлы свидетельствует о специфических условиях формирования зоны окисления, что связано со щелочной реакцией, высокими содержаниями кремнекислоты и углекислоты в водах. Это может быть обусловлено вкрапленным характером сульфидной минерализации, отсутствием пирита и вмещающими ультраосновными породами. Известна ощелачивающая способность основных пород (Емлин, 1991), что, в частности, проявлено в карьере Блявинского колчеданного месторождения на Южном Урале, где базальты ощелачивают воды ручья с рН 3.5 до 7.5. Для ультраосновных пород ощелачивающие свойства проявлены более ярко. При экспериментальном взаимодействии серпентинитов с подкисленными растворами сульфата Ni происходит повышение pH, но растворы никогда не переходят в щелочную область (Макаров и др., 2005). Кроме того, при их разложении в большом количестве выделяется кремнезём (Смирнов, 1955), способствующий формированию хризоколлы и опала.

Вместе с накоплением Си в зоне окисления исчезает Ni-минерализация. Несмотря на развитие гипогенных сульфидов и арсенидов Ni, его гипергенные минералы не были обнаружены; Ni присутствует только как редкая примесь в гидроксидах железа. Отсутствие минералов никеля скорее всего связано с малым распространением первичных форм (Thornber, 1985).

Мышьяк в зоне окисления встречается в виде примеси в гидроксидах железа и как недиагностированный арсенат, тесно ассоциирующий с гидроксидами железа. Возможно, это связано с процессами замещения арсенатов железа и меди гидроксидами железа. Подобные явления обычны для зон окисления (Смирнов, 1955). Примеси As в гидроксидах железа распространены неравномерно, тогда как в глинах As не выявлен. Известно, что адсорбция на глинах происходит медленно, а совместная адсорбция ионов Fe/Mn и As не сбалансирована и может характеризоваться быстрым достижением равновесия и ниже уровня насыщения глин As (Doušova et al., 2011).

Галогениды Ag являются типичными минералами зон окисления рудных месторождений Южного Урала (Белогуб, 2009ф) и служат показателем аридных условий их формирования (Яхонтова, Зверева, 2000).

Выводы

Несмотря на то, что Новотемирское проявление считается проявлением железа, на нём широко развита медная минерализация, представлявшая интерес в эпоху бронзового и раннего железного века. На это стоит обращать внимание во время археологической разведки при заверке рудопроявлений и точек минерализации. Первичная сульфидная медная минерализация на проявлении представлена халькопиритом и борнитом, сульфидная Niминерализация – пентландитом, никель-арсенидная – никелином и арсенидами As.

В зоне окисления присутствует медная минерализация, представленная малахитом, азуритом, хризоколлой и редким делафосситом. Частично медь сорбируется на гидроксидах железа и слоистых силикатах. Мышьяковая минерализация в зоне окисления развита слабее и обнаружена в виде недиагностированных арсенатов и, в редких случаях, как примесь в гидроксидах железа. Гипергенная никелевая минерализация не выявлена. Установлена только редкая примесь Ni в гидроксидах железа.

В более ранние периоды эксплуатации Новотемирского рудника в бронзовом веке при разработке окисленных малахит-азурит-хризоколловых руд, скорее всего, выплавляли относительно чистую медь. По мере углубления выработки или при заложении глубокого шурфа количество первичной минерализации в добываемой руде возрастало, и конечный металл содержал примеси As и Ni, которые могли давать естественную легирующую примесь в выплавляемых древними сообществами меди и бронзах.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-39-00056 мол_а. Авторы выражают благодарность Е.В. Белогуб и А.М. Юминову за консультации в ходе исследований и Е.Д. Зенович и П.В. Хворову за выполнение рентгенофазовых анализов.

Литература

Алаева И.П., Медведева П.С., Анкушев М.Н. (2017) Шахта раннего железного века на древнем руднике Новотемирский. Этнические взаимодействия на Южном Урале. Сарматы и их окружение. Материалы VII Всероссийской научной конференции. Челябинск: Государственный исторический музей Южного Урала, 7–13. Белогуб Е.В. (2009) Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Миасс, 537 с.

Белогуб Е.В., Пирожок П.И., Блинов И.А., Попова В.И. (2016) Делафоссит из зон окисления колчеданных месторождений Урала. *Минералогия*, 1(3), 32–99.

Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000, серия Южно-Уральская, лист N-41-XIX. Объяснительная записка (2001). Составили: Ал.В. Тевелев, И.А. Кошелева, Е.Ф. Бурштейн, Арк.В. Тевелев, И.Е. Кузнецов, В.С. Попов. С-Петербург, Недра. 165 с.

Емлин Э. Ф. (1991) Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск. Изд-во Урал. ун-та, 256 с.

Макаров В.Н., Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Кременецкая И.П. (2005) Взаимодействие природных серпентинов с разбавленными сульфатными растворами, содержащими ионы никеля. Журнал неорганической химии, 50(9), 1–12.

Павлов Н.В. (1949) Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов. *Труды Геологического института РАН*, **103**, 91 с.

Смирнов С.С. (1955) Зона окисления сульфидных месторождений. М.–Л. Издательство АН СССР, 3-е изд., 332 с.

Сначёв А.В., Пучков В.Н., Савельев Д.Е., Сначёв В.И. (2006) Геология Арамильско-Сухтелинской зоны Урала. Уфа, ДизайнПолиграфСервис, 176 с.

Юминов А.М., Анкушев М.Н., Рассомахин М.А. (2015) Древний медный рудник Новотемирский (Южный Урал). *Геоархеология и археологическая минерало*сия, Миасс, Институт минералогии УрО РАН, 78–81.

Яхонтова Л.К., Зверева В.П. (2000) Основы минералогии гипергенеза: учебное пособие. Владивосток, Дальнаука, 336 с.

Doušova B., Lhotka M., Grygar T., Machovic V., Herzogova L. (2011) In situ co-adsorption of arsenic and iron/manganese ions on raw clays. *Applied Clay Science*, 54, 166–171.

http://www.handbookofmineralogy.org

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

References

Alaeva I.P., Medvedeva P.S., Ankushev M.N. (2017) [Early Iron Age mine at the ancient Novotemirsky mine] Etnicheskiye vzaimodeystviya na Yuzhnom Urale. Sarmaty i ikh okruzheniye. Materialy VII Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii. Chelyabinsk: Gosudarstvennyy istoricheskiy muzey Yuzhnogo Urala [Ethnic Interactions of the Southern Urals. Sarmatians and Their Surroundings. Materials of the VII All-Russian Scientific Conference. Chelyabinsk: State Historical Museum of the Southern Urals], 7–13. (in Russian)

Belogub E.V. (2009) [Supergenesis of sulfide deposits of the South Urals]. *Dissertatsiya na soiskaniye uchenoy stepeni doktora geologo-mineralogicheskikh nauk* [Dissertation for Doctor of Geological-Mineralogical Sciences]. Miass, 537 p. (in Russian)

Belogub E.V., Pirozhok P.I., Blinov I.A., Popova V.I. (2016) [Delafossite from oxidation zones of massive sulfide deposits of the Urals]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **1** (3), 32–99. (in Russian)

Doušova B., Lhotka M., Grygar T., Machovic V., Herzogova L. (2011) In situ co-adsorption of arsenic and iron/manganese ions on raw clays. *Applied Clay Science*, 54, 166–171.

Emlin E.F. (1991) [Technogenesis of massive sulfide deposits of the Urals]. Sverdlovsk, Ural University, 256 p. (in Russian)

http://www.handbookofmineralogy.org

Makarov V.N., Makarov D.V., Vasilyeva T.N., Kremenetskaya I.P. (2005) [Interaction of natural serpentines with dilute sulfate solutions containing nickel ions]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii [Journal of Inorganic Chemistry]*, **50** (9), 1–12. (in Russian)

Pavlov N.V. (1949) [Chemical composition of chromospinelides in respect with petrographic composition of rocks of ultrabasic intrusions]. *Trudy Geologicheskogo instituta RAN* [*Proceedings of the Geological Institute of the Russian Academy of Sciences*], **103**, 91 p. (in Russian)

Smirnov S.S. (1955) [Oxidation zone of sulfide deposits]. Moscow–Leningrad, Academy of Sciences of the USSR, 3rd ed., 332 p. (in Russian)

Snachev A.V., Puchkov V.N., Savelyev D.E., Snachev V.I. (2006) [Geology of the Aramil-Suhteli zone of the Urals]. Ufa, DesignPolygraph Service, 176 p. (in Russian)

[State Geological Map of the Russian Federation on a scale of 1: 200 000, series South Urals, sheet N-41-XIX. Explanatory report (2001)] Editors: Al.V. Tevelev, I.A. Kosheleva, E.F. Burstein, Ark.V. Tevelev, I.E. Kuznetsov, V.S. Popov. St. Petersburg, Nedra. 165 p. (in Russian)

Yuminov A.M., Ankushev M.N., Rassomakhin M.A. (2015) [Ancient Novy Temir copper mine (South Urals)] *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya* [*Geoarcheology and Archeological Mineralogy*], Miass, Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 78–81. (in Russian)

Yakhontova L.K., Zvereva V.P. (2000) [Basic principles of mineralogy of supergenesis: a study guide]. Vladivostok, Dal'nauka, 336 p. (in Russian)

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

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2018 г.