

УДК 549.0+669.181.28(470.5)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-3

**МИНЕРАЛОГИЯ МЕДНЫХ ШЛАКОВ
СЫСЕРТСКОГО ЖЕЛЕЗОДЕЛАТЕЛЬНОГО ЗАВОДА, СРЕДНИЙ УРАЛ****Ю.В. Ерохин, В.С. Пономарев, А.В. Захаров, Л.В. Леонова***Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского 15,
г. Екатеринбург, 620110 Россия; erokhin-yu@yandex.ru*

Статья поступила в редакцию 18.04.2023 г., принята к печати 19.05.2023 г.

**MINERALOGY OF COPPER SLAGS FROM
THE SYSERT IRON-WORKING PLANT, CENTRAL URALS****Yu.V. Erokhin, V.S. Ponomarev, A.V. Zakharov, L.V. Leonova***Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15,
Yekaterinburg, 620110 Russia; erokhin-yu@yandex.ru*

Received 18.04.2023, accepted 19.05.2023

Аннотация. Изучена минералогия медных шлаков Сысертского железодобывающего завода, действовавшего с 1733 по 1930 гг., который послужил основой зарождения современного города Сысерть в Свердловской области. Установлено, что шлаки сложены фаялит-геденбергитовым агрегатом со значительным содержанием сульфидов (троилита, халькопирита, халькозина и неизвестных Cu-Fe фаз), а также магнетита, стекла и самородной меди. Изученные шлаки образовались в результате медного доменного производства, а в качестве сырья использовались окисленные железные руды с высоким содержанием Cu, которые добывались на Гумешевском руднике вблизи г. Полевского. По экспериментальным данным плавления троилита температура образования шлаков оценивается около 1200 °С.

Ключевые слова: Средний Урал, Сысертский завод, шлаки, минералогия, медь, геденбергит, фаялит.

Abstract. The paper presents the results of study of mineralogy of copper slags from the Sysert iron-working plant, which has been operated from 1733 to 1930 and became the basis for the origination of modern town of Sysert in Sverdlovsk district. The slags are composed of a fayalite-hedenbergite aggregate with a significant amount of sulfides (troilite, chalcopyrite, chalcocite and unknown Cu-Fe phases), as well as magnetite, glass and native copper. The slags formed as a result of blast-furnace copper production of oxidized iron ores with a high Cu content, which were extracted at the Gumeshka mine near the town of Polevskoy. According to experimental data on melting of troilite, the formation temperature of slags is estimated at ~1200 °C.

Keywords: Central Urals, Sysert plant, slags, mineralogy, copper, hedenbergite, fayalite.

Для цитирования: Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., Леонова Л.В. Минералогия медных шлаков Сысертского железодобывающего завода. Минералогия, 9(2), 30–40. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-3

For citation: Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V., Leonova L.V. Mineralogy of copper slags from the Sysert iron-working plant, Central Urals. Mineralogy, 9(2), 30–40. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-3.

Введение

Средний Урал уже несколько веков является одним из главных металлургических центров России, и за столь продолжительное время здесь накопилось большое количество отвалов шлаков. Их изучение является актуальной задачей как с точки зрения экологии, так и для промышленного использования, т. к. многие шлаки представляют собой потенциальную руду, которую можно дополнительно переработать.

Шлаки старинных металлургических заводов являются наиболее интересным объектом. Некоторые из этих предприятий имеют длительную историю развития, охватывая огромный пласт времени, и напрямую связаны с историческими фигурами первой величины. В настоящей работе мы приводим результаты изучения минералогии медных шлаков Сысертского железодельного завода, который долгие годы был семейным предприятием дворянского рода Турчаниновых-Соломирских – известных горнозаводчиков Российской империи.

Краткая история Сысертского завода

Берега р. Сысерти (в те времена река называлась Сысерь) начали осваиваться еще в 1662 г., когда местные жители здесь вели бобровый промысел. В 1731 г. начальник уральских заводов Георг Вильгельм де Генин осмотрел окрестности и установил, что это место вполне пригодное для основания предприятия, т. к. здесь много леса, воды,

богатые железные руды и имеется известняк для флюса. При этом он упоминает, что местные жители уже лет десять плавилы железо небольшими ручными доменками. Весной 1732 г. на р. Сысерть основали рабочий поселок, стали ставить плотину и строить казенный железодельный завод (рис. 1), который заработал через год, когда была построена первая домна. 28 июля (8 августа) 1733 г. в присутствии горного начальства заводчане провели первую плавку железа (Савичев, 2018).

К 1749 г. на предприятии функционировали одна домна и три молотовые фабрики. В 1757 г. завод приобретает известный солепромышленник и заводчик Александр Федорович Турчанинов (1704–1787 гг.). Во владении А.Ф. Турчанинова также оказались Полевской и Северский заводы, а также богатый Гумешевский медный рудник. Это дало новый импульс в развитии Сысертского завода, на котором сразу была построена медная фабрика. К 1771 г. на Сысертском заводе уже было две домны, медеплавильная фабрика с двумя печами, цех для литья чугуна посуды и четыре молотовые фабрики (Алексеев, 2001; Пирогова и др., 2008).

Во время Пугачевского восстания (1773–1775 гг.) А.Ф. Турчанинов организовал успешную оборону Сысерти, за что получил в 1783 г. от Екатерины II дворянский титул. К титулу полагался герб, на котором красовалась серебряная цапля. Со временем эта цапля стала ставиться в виде клейма на всех турчаниновских изделиях как знак высокого качества. В 1787 г. А.Ф. Турчанинов умер, и все богатое наследство (только деньгами около 2 млн

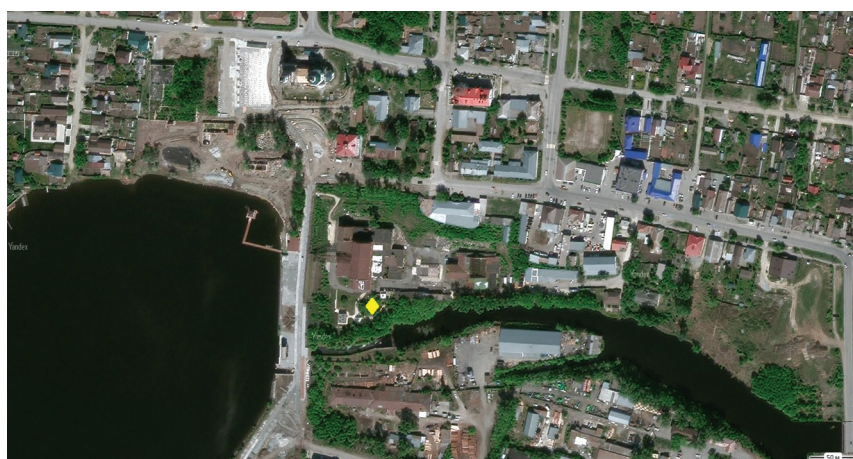


Рис. 1. Расположение железодельного завода в центре г. Сысерть. Место отбора шлака указано ромбом (дано с использованием Яндекс.Карты).

Fig. 1. Location of the ironwork plant in the center of Sysert. The place of slag sampling is indicated by a rhomb (based on Yandex.Maps).

руб.) было разделено между вдовой, тремя сыновьями и пятью дочерьми. Для управления заводами было создано семейно-паевое товарищество, но среди родственников быстро возникли разногласия, которые длились десятилетиями, что дестабилизировало обстановку на всех турчаниновских предприятиях. В это время Сысертский завод работал, но объем производства чугуна и железа понемногу снижался (Алексеев, 2001; Пирогова и др., 2008).

В 1832 г. в число заводоладельцев вошел внук А.Ф. Турчанинова – Павел Дмитриевич Соломирский (1798–1870 гг.). Он фактически и стал главным хозяином Сысертского завода, когда в 1841 г. переехал с семьей на Урал. При нем была проведена капитальная реконструкция предприятия: построены пудлинговые и прокатные цеха, а также возведен доменный цех (1847 г.) на две домны. Производительность чугуна и железа резко возросла с 158 (в 1841 г.) до 1040 (в 1859 г.) тыс. пудов. Для переработки такого количества железа пришлось возводить поблизости два новых передельных завода – Верхне-Сысертский (1849 г.) и Ильинский (1854 г.). При этом в 1850 г. выплавка меди на Сысертском заводе была прекращена (Алексеев, 2001).

В 1861 г. после отмены крепостного права и перехода к вольнонаемному труду у завода возникли трудности. Усилились разногласия совладельцев и резко накопились долги к казне. Это привело к тому, что в 1861 г. Сысертский завод (вместе с другими предприятиями Сысертского горного округа) был взят в казну, однако государственное управление не привело к значительным положительным результатам. В 1864 г. заводы вернули наследникам Турчанинова и деятельность предприятий постепенно восстановилась.

В 1870 г. П.Д. Соломирский умер и только в 1879 г. на Сысертский завод приехал его старший сын Дмитрий Павлович (1838–1923 гг.), который уволился с государственной службы. В 1883–1884 гг. из-за засухи и маловодья временно было остановлено изготовление железа, производилась только плавка чугуна. В это же время возникла проблема с топливными ресурсами, т. к. в округе вырубали почти весь лес. Удивительно, но Сысертский завод до конца XIX в. продолжал работать на древесном угле, хотя с середины века почти все уральские заводы перешли на плавку с каменным углем. В результате на заводе стали ставить экспериментальные работы с использованием торфа, газа и даже сосновой хвои. Причем плавка с торфом была признана успешной и его стали использовать на

пудлинговом производстве. Все эти проблемы возникли из-за того, что Д.П. Соломирский, в отличие от своего отца, мало погружался в заботы семейного предприятия, а посвятил себя общественно-научным занятиям, хотя при нем и был построен мартеновский цех (1894 г.) (Алексеев, 2001).

В начале XX в. случился экономический кризис, который затронул и Сысертский завод, в связи с чем реализация продукции резко снизилась. Революция 1905 г. привела к массовым выступлениям рабочих 1905–1907 гг., но постепенно работа предприятия нормализовалась. В 1912 г. 74-летний Д.П. Соломирский, не имея наследников, продал все заводы Сысертского горного округа иностранным предпринимателям. В итоге заводами стала управлять английское акционерное общество «Сысертская компания». После Октябрьской революции в 1917 г. все заводы Сысертского горного округа были национализированы. Во время Гражданской войны Сысертский завод практически не работал, и только в начале 1921 г. началась выплавка металла. В ноябре 1925 г. завод был передан в концессию английской компании «Лена Голдфилдс лимитед». Практически сразу англичане стали вывозить наиболее передовое оборудование, что привело к конфликту рабочих с администрацией и упадку предприятия. В 1930 г. концессию расторгли, но Сысертский завод уже не смог заниматься выплавкой металла (Алексеев, 2001). С 1931 г. предприятие поменяло свой профиль на машиностроение и стало ориентироваться на потребности народного хозяйства. В 1942 г. завод переориентировали на изготовление гидротурбин и насосов. На данный момент предприятие успешно работает под названием «Уралгидромаш», а от старого Сысертского завода сохранилось два здания – доменный и мартеновский цеха. Местная городская администрация использует их в качестве музейных объектов.

Материал и методы исследования

Шлаки отобраны авторами в июле 2019 г. рядом с главным (доменным) зданием Сысертского железодельного завода (рис. 2), который расположен в историческом центре одноименного города. Шлаки обнаружены с южной стороны завода (56°49'36.6" с.ш., 60°81'04.6" в.д.) на заросшей площадке, которая далее ограничивается рекой. Площадка, по всей видимости, ранее предназначалась для временного складирования шлакоотвала. Шлаки здесь встречаются везде, необходимо только



Рис. 2. Главное здание (доменный цех) Сысертского завода. Фото Ю.В. Ерохина, 2019 г.

Fig. 2. The main building (blast furnace shop) of the Sysert plant. Photo by Yu.V. Erokhin, 2019.

снять дерн, но в основном от железодобывающего производства. Медные шлаки встречаются крайне редко, поскольку производство меди было прекращено в 1850 г. Нами обнаружено только два образца медных шлаков размером до 10 см. Они хорошо отличаются буровато-красной поверхностью с зеленоватыми налетами вторичных минералов. На сколе они имеют пористую структуру и темно-серую окраску с вкраплениями сульфидов. Эти шлаки были изучены на предмет минерального состава.

Все аналитические исследования были выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН в лаборатории физико-химических методов исследования (г. Екатеринбург). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из образцов.

Содержания петрогенных компонентов определены на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре XRF 1800 фирмы Shimadzu, который оснащен мощной (4 кВт) рентгеновской трубкой (Rh-анод), кристаллами-анализаторами TAP, PET, Ge, LiF (200), а также стабилизатором вакуума, проточно-пропорциональным и сцинтилляционным счетчиками (аналитик Н.П. Горбунова). Потери при прокаливании установлены методом мокрой химии (аналитик Г.С. Неупокоева). К сожалению, из-за высокого содержания Fe в пробе, определение отношения окисной и закисной формы железа аналитиками не проводилось.

Химический анализ минералов из медного шлака Сысертского завода выполнялся на элек-

тронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (аналитик В.А. Булатов). Для калибровки анализов использовались сертифицированные стандарты эталонных минералов.

Фотографии минералов в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments и программным обеспечением AZtecOne с ускоряющим напряжением 20 кВ (аналитик Л.В. Леонова).

Результаты исследований и обсуждение

Отобранные шлаки сложены геденбергит-фаялитовым агрегатом с постоянным присутствием самородной меди, магнетита и различных сульфидов меди (рис. 3). Химический состав шлака (мас. %): SiO₂ 35.74; TiO₂ 0.09; Al₂O₃ 2.15; FeO_{общ} 48.93; MgO 1.03; MnO 0.06; CaO 9.87; K₂O 0.03; Na₂O 0.04; S 0.49; Cu 0.78; Zn 0.09; п.п.п. 1.12; сумма 100.42. Присутствие потерь при прокаливании указывает на небольшие вторичные изменения породы.

Фаялит – один из главных минералов в шлаке, он слагает две генерации: крупные кристаллы (рис. 3–8) и скопления мелких зерен в интерстициях породообразующих минералов. Первая генерация резко преобладает количественно и сложена гипидиоморфными короткопризматическими индивидами длиной до 0.3 мм. Местами они образуют скелетные кристаллы длиной до 1–2 см. Вторая генерация в основном представлена скелетными кристаллами размером до 30 мкм. Минерал содержит включения геденбергита, стекла и сульфидов. Кристаллы первой генерации характеризуются зональным составом (табл. 1, ан. 1, 2). В центральной части индивидов оливин представлен феррогортонолитом, т. к. содержит миналы фаялита (75.0–77.5 %), форстерита (19.5–22.0 %) и кальциооливина (3 %). Минерал также содержит до 0.1 мас. % MnO. В краевой части индивидов оливин более железистый и попадает на границу феррогортонолита и фаялита, т. к. содержит миналы фаялита (89.0–91.5 %), форстерита (3.5–8.0 %), кальциооливина (3.5–4.5 %) и тефрита (до 0.5 %). В этом оливине также зафиксированы ZnO (до 0.1 мас. %) и Al₂O₃ (до 0.1 мас. %).

Индивиды второй генерации отличаются устойчивым составом (табл. 1, ан. 3–5). По данным пересчета все анализы попадают в поле фаялита,

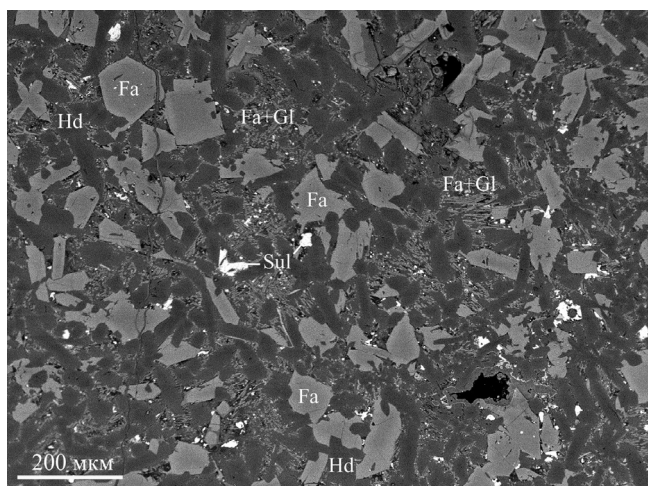


Рис. 3. Внешний вид медного шлака из Сысертского завода, сложенный агрегатом фаялита и геденбергита с включениями сульфидов.

Fa – фаялит, Hd – геденбергит, Sul – сульфиды, Gl – стекло. Здесь и на рис. 4–8, BSE-фото.

Fig. 3. Copper slag from the Sysert plant composed of the fayalite-hedenbergite aggregate with sulfide inclusions.

Fa – fayalite, Hd – hedenbergite, Sul – sulfides, Gl – glass. Here and in Figs. 4–8, BSE-images.

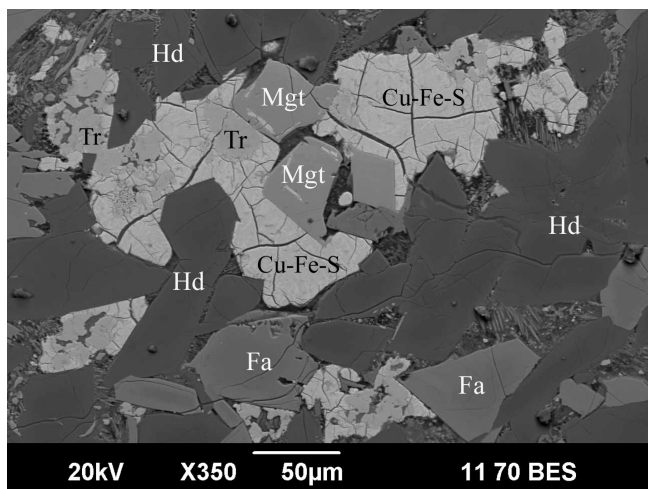


Рис. 5. Магнетит (Mgt) в скоплениях троилита с сульфидными Cu и Fe среди агрегата фаялита и геденбергита в медном шлаке.

Fig. 5. Magnetite (Mgt) in troilite with Cu and Fe sulfides among fayalite and hedenbergite aggregates in copper slag.

т. к. имеют железистость от 91.5 до 92.5 %. Интересной особенностью данного оливина является практически полное отсутствие магния, лишь в некоторых анализах диагностируется MgO до 0.6 мас. %. Из других примесей отмечаются CaO (до 4.2 мас. %), Al₂O₃ (до 0.9 мас. %), MnO (до 0.2 мас. %) и ZnO (до 0.2 мас. %).

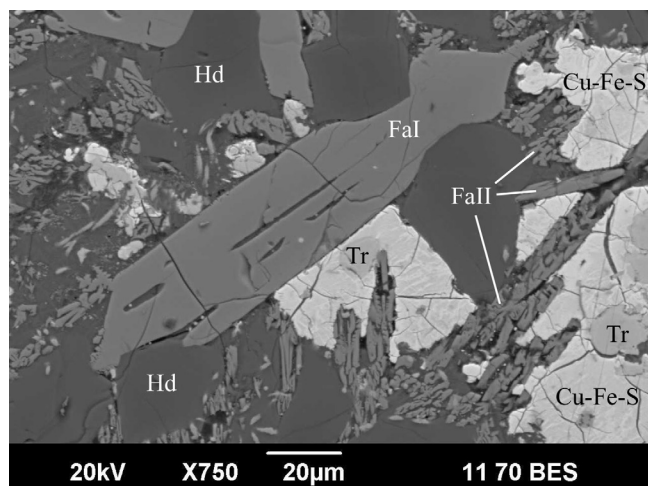


Рис. 4. Индивиды фаялита генерации I (FaI) и II (FaII) с геденбергитом (Hd), троилитом (Tr) и сульфидными Cu и Fe (Cu-Fe-S) в медном шлаке.

Fig. 4. Fayalite grains of generations I (FaI) and II (FaII) with hedenbergite (Hd), troilite (Tr) and Cu and Fe sulfides (Cu-Fe-S) in copper slag.

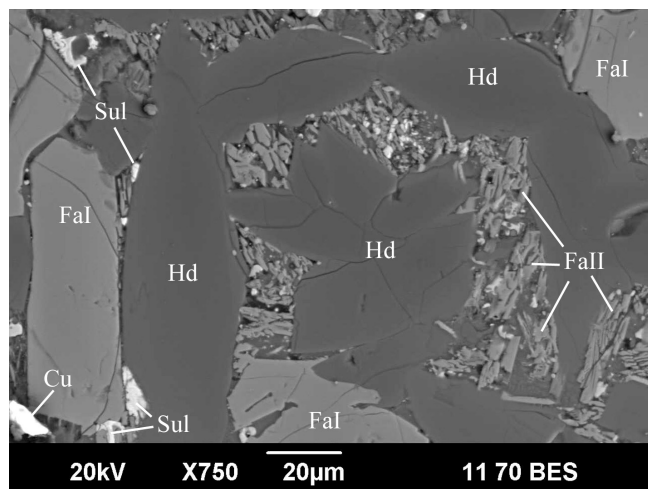


Рис. 6. Самородная медь (Cu) и сульфиды (Sul) в агрегате фаялита I, фаялита II и геденбергита в медном шлаке.

Fig. 6. Native copper (Cu) and sulfides (Sul) in aggregate of fayalite I, fayalite II, and hedenbergite in copper slag.

В целом, несмотря на некоторые отличия составов двух генераций оливина, они имеют общие черты химизма и сильно напоминают фаялит из шлаков Режевского никелевого завода (Ерохин, 2012). Интересно, что данный оливин по химическому составу отличается от своих аналогов из медных шлаков Среднеуральского (Ерохин, Козлов,

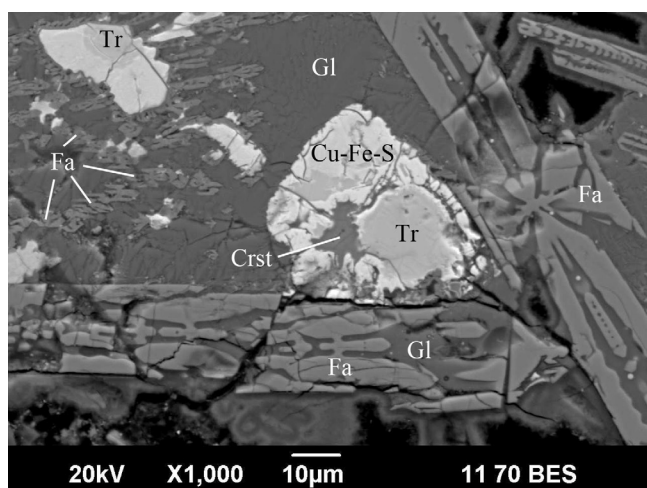


Рис. 7. Стекло (Gl) со скоплениями троилита, кронстедтита (Crst), сульфидами Cu и Fe в интерстициях кристаллов фаялита в медном шлаке.

Fig. 7. Glass (Gl) with interstitial troilite, cronstedtite (Crst), Cu and Fe sulfides in fayalite crystals of copper slag.

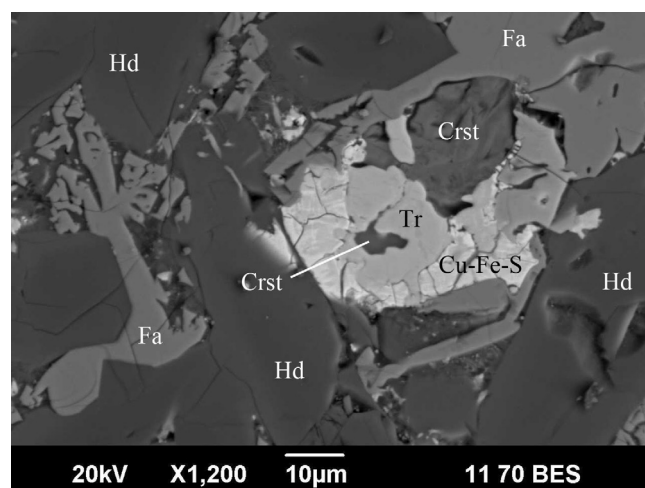


Рис. 8. Кронстедтит, замещающий троилит с сульфидами Cu и Fe в кристаллах фаялита и геденбергита в медном шлаке.

Fig. 8. Cronstedtite replacing troilite with Cu and Fe sulfides in fayalite and hedenbergite crystals in copper slag.

Таблица 1

Химический состав фаялита в шлаках Сысертского завода (мас. %)

Table 1

Chemical composition of fayalite from slags of the Sysert plant (wt. %)

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	ZnO	MgO	CaO	Сумма
1ц	31.60	0.01	0.04	57.20	0.08	0.01	9.43	1.86	100.23
1кр	29.85	0.04	0.07	64.91	0.09	0.11	3.19	2.09	100.35
2ц	31.36	0.01	0.03	58.70	0.08	0.03	8.36	1.89	100.46
2кр	29.85	–	0.08	65.92	0.16	0.09	1.44	2.57	100.11
3	29.34	–	0.57	66.19	0.19	0.14	–	3.80	100.23
4	29.02	0.02	0.63	65.64	0.21	0.12	–	4.21	99.85
5	28.98	–	0.88	65.74	0.22	0.15	0.64	3.53	100.13
Кристаллохимические формулы (расчет на три катиона)									
1ц	(Fe _{1.50} Mg _{0.44} Ca _{0.06}) _{2.00} [Si _{1.00} O ₄]								
1кр	(Fe _{1.78} Mg _{0.16} Ca _{0.07}) _{2.01} [Si _{0.99} O ₄]								
2ц	(Fe _{1.55} Mg _{0.39} Ca _{0.06}) _{2.00} [Si _{1.00} O ₄]								
2кр	(Fe _{1.83} Ca _{0.09} Mg _{0.07} Mn _{0.01}) _{2.00} [Si _{1.00} O ₄]								
3	(Fe _{1.85} Ca _{0.14} Mn _{0.01}) _{2.00} [(Si _{0.98} Al _{0.02}) _{1.00} O ₄]								
4	(Fe _{1.84} Ca _{0.15} Mn _{0.01}) _{2.00} [(Si _{0.97} Al _{0.03}) _{1.00} O ₄]								
5	(Fe _{1.83} Ca _{0.13} Mg _{0.03} Mn _{0.01}) _{2.00} [(Si _{0.96} Al _{0.04}) _{1.00} O ₄]								

Примечание. Ан. 1, 2 – фаялит генерации I, ан. 3–5 – фаялит генерации II; здесь и далее: ц – центр зерна, кр – краевая часть.

Note. An. 1, 2 – fayalite of generation I, an. 3–5 – fayalite of generation II; hereinafter: ц – center of the grain, кр – marginal part.

2010), Карабашского (Ерохин и др., 2019) и Благодатного (Ерохин и др., 2021) заводов. При этом изученный фаялит отличается и от оливина из шлаков сыродутного железодельного производства (Portillo-Blanco et al., 2020).

Геденбергит также является главным минералом, он образует короткопризматические, гипидиоморфные и хорошо образованные кристаллы длиной до 200 мкм (рис. 3–6, 8). Они заметно отличаются в BSE-режиме от более светлого фаялита.

Таблица 2

Химический состав геденбергита в шлаках Сысертского завода (мас. %)

Table 2

Chemical composition of hedenbergite from slags of the Sysert plant (wt. %)

№	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
1ц	46.12	0.06	0.12	3.88	22.36	0.05	4.39	23.25	0.02	100.25
1кр	40.54	0.33	0.06	7.06	28.38	0.02	0.65	23.06	0.10	100.20
2ц	47.33	0.10	0.14	2.78	20.46	0.03	6.01	23.73	0.01	99.59
2кр	41.57	0.29	0.08	6.75	27.51	0.03	0.82	22.82	0.10	99.97
3ц	47.61	0.06	0.17	2.81	20.41	–	5.69	23.02	0.08	99.85
3кр	39.94	0.42	0.05	7.61	28.94	0.03	0.47	22.20	0.14	99.80
Кристаллохимические формулы (расчет на четыре катиона)										
1ц	$\text{Ca}_{0.99}(\text{Fe}_{0.74}\text{Mg}_{0.26})_{1.00}[(\text{Si}_{1.83}\text{Al}_{0.18})_{2.01}\text{O}_6]$									
1кр	$(\text{Ca}_{1.00}\text{Na}_{0.01})_{1.01}(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04})_{1.00}[(\text{Si}_{1.64}\text{Al}_{0.34}\text{Ti}_{0.01})_{1.99}\text{O}_6]$									
2ц	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Fe}_{0.68}\text{Mg}_{0.35})_{1.02}[(\text{Si}_{1.85}\text{Al}_{0.13})_{1.98}\text{O}_6]$									
2кр	$(\text{Ca}_{0.99}\text{Na}_{0.01})_{1.00}(\text{Fe}_{0.93}\text{Mg}_{0.05})_{0.98}[(\text{Si}_{1.69}\text{Al}_{0.32}\text{Ti}_{0.01})_{2.02}\text{O}_6]$									
3ц	$(\text{Ca}_{0.97}\text{Na}_{0.01})_{0.98}(\text{Fe}_{0.67}\text{Mg}_{0.33})_{1.00}[(\text{Si}_{1.88}\text{Al}_{0.13}\text{Cr}_{0.01})_{2.02}\text{O}_6]$									
3кр	$(\text{Ca}_{0.97}\text{Na}_{0.01})_{0.98}(\text{Fe}_{0.99}\text{Mg}_{0.03})_{1.02}[(\text{Si}_{1.63}\text{Al}_{0.36}\text{Ti}_{0.01})_{2.00}\text{O}_6]$									

Включений обычно не содержит, за исключением мелких зерен фаялита II генерации. По своему составу минерал определяется как магнезиально-глиноземистый геденбергит. В кристаллах отчетливо проявляется химическая зональность (табл. 2). От центра к краю в индивидах нарастает содержание Al₂O₃ (от 2.8 до 7.6 мас. %), FeO (от 20.4 до 28.9 мас. %), TiO₂ (от 0.06 до 0.4 мас. %) и падает – MgO (от 6.0 до 0.5 мас. %), SiO₂ (от 47.6 до 39.9 мас. %), Cr₂O₃ (от 0.2 до 0.05 мас. %). По результатам пересчета содержание минала диопсида в центре кристаллов составляет 26–35 %, а в краевой части – 3–5 %. В целом геденбергит является редким минералом для металлургических шлаков и на среднеуральских заводах он был установлен только в шлаках Благодатного медеплавильного завода (Ерохин и др., 2021).

Магнетит является редким минералом изученного шлака и обычно встречается в ассоциации с сульфидами (рис. 5). Он образует изометричные, местами идиоморфные зерна размером 50–100 мкм, часто с включениями сульфидов. Химический состав (мас. %): Fe₂O₃ 66.47, FeO 31.46, TiO₂ 0.62, Al₂O₃ 0.53, V₂O₃ 0.43, SiO₂ 0.33, CuO 0.52, сумма 100.36 (среднее из трех анализов), т. е. количество примесей не превышает 3 %. Образование магнетита при медно-металлургическом производстве – обычное явление (Береговский, Кистяковский, 1971). Нами магнетит описан в фаялитовых шлаках Среднеуральского завода (Ерохин, Козлов,

2010) и геденбергитовых шлаках Благодатного медеплавильного завода (Ерохин и др., 2021).

Троилит является одним из главных сульфидных минералов в шлаке (рис. 4, 5, 7, 8). Он образует в породе округлые выделения размером до 200 мкм в интерстициях между кристаллами геденбергита и фаялита. Часто обрамляется скоплениями медно-железистых сульфидов, иногда ассоциирует с магнетитом. Практически постоянно в троилите отмечается развитие вторичного железистого серпентина – кронстедтита. По химическому составу сульфид неоднородный (табл. 3, ан. 1–4). В центральных частях он близок к теоретическому составу троилита и содержит небольшую примесь меди (до 1.1 мас. %). В краевых зонах на контакте с медно-железистыми сульфидами в троилите резко нарастает количество меди (до 6.3 мас. %).

Троилит является обычным сульфидным минералом медных шлаков (Ерохин и др., 2021; Mohamadi et al., 2022). При этом он отмечается в отходах других производств, например, Режевского никелевого завода (Ерохин, 2012). Сульфид часто встречается в древних металлургических шлаках железного века (Tumiati et al., 2005; Artemyev et al., 2018). Температура плавления троилита экспериментально оценивается в узких пределах 1186–1193 °С (Самсонов, Дроздова, 1972; Ефимов и др., 1983), что позволяет предполагать кристаллизацию шлака при температуре около 1200 °С.

Таблица 3

Химический состав сульфидов в шлаках Сысертского завода (мас. %)

Table 3

Chemical composition of sulfides from slags of the Sysert plant (wt. %)

№	Fe	S	Ag	Pb	Co	Cu	Hg	Сумма
Троилит								
1	63.40	36.57	0.05	0.13	0.06	0.68	0.14	101.03
2	62.98	36.98	0.03	0.08	0.06	0.67	0.06	100.86
3	61.76	36.48	–	0.15	–	1.12	0.11	99.62
4	57.11	35.63	–	0.24	0.04	6.33	–	99.35
Халькопирит								
5	30.81	34.34	–	0.17	0.06	33.67	–	99.05
6	30.03	34.33	0.09	0.08	0.07	34.64	–	99.24
Медно-железистые сульфиды								
7	21.89	32.44	0.03	0.16	–	45.90	0.12	100.54
8	19.26	31.64	0.09	–	–	48.77	0.12	99.88
9	15.34	30.38	0.08	–	–	55.20	–	101.00
10	9.97	25.77	–	0.11	0.05	63.26	–	99.16
Халькозин								
11	3.68	19.86	0.05	0.09	0.04	75.47	0.06	99.25
12	2.81	20.68	0.04	–	–	76.12	0.08	99.73

Халькопирит встречается на границе троилита с медно-железистыми сульфидами. Он слагает небольшие скопления до 10–15 мкм. Химический состав (табл. 3, ан. 5, 6) близок к теоретическому. В минерале отмечаются небольшие примеси Pb, Ag и Co. Халькопирит часто встречается в медных шлаках (Mohamadi et al., 2022 и др.), а также установлен в медно-кобальтовых шлаках (Vitková et al., 2010).

Сульфиды Cu-Fe-S также встречаются в интерстициях между кристаллами геденбергита и фаялита, где ассоциируют с троилитом, халькопиритом, реже с магнетитом. Они являются более поздними по сравнению с троилитом и халькопиритом, т. к. их обрамляют. По химическому составу сульфиды неоднородные и сильно варьируют по содержанию Cu и Fe (табл. 3, ан. 7–10). Наиболее железистые разности тяготеют к скоплениям троилита и халькопирита. Природные соединения с такими составами пока не обнаружены, хотя наиболее медистые разности приближаются к теоретическому составу борнита (табл. 3, ан. 10). Известны так называемые «расплавные твердые растворы» $Cu_{1-x}Fe_{2+y}S_{2-z}$, которые хорошо изучены экспериментально (Kosyakov, Sinyakova, 2014 и др.) и кристаллизуются в широком диапазоне температур от 1012 до 325 °С.

Халькозин встречается в виде отдельных мелких ксеноморфных зерен размером до 30 мкм. Приурочен к скоплениям самородной меди и, по всей видимости, замещает ее. Химический состав (табл. 3, ан. 11, 12) близок к теоретическому и содержит примесь Fe до 3.7 мас. %. Халькозин часто отмечается в медных шлаках как вторичный сульфид, замещающий самородную медь (Mohamadi et al., 2022). Он также встречался в медно-кобальтовых шлаках (Vitková et al., 2010).

Самородная медь в шлаке образует мелкие ксеноморфные выделения размером до 20–25 мкм в интерстициях между кристаллами геденбергита и фаялита. В BSE-режиме (рис. 6) минерал выглядит самым ярким на фоне остальных минералов. В химическом составе отмечается только примесь Fe (до 3.9 мас. %) и Si (до 0.8 мас. %). В отдельных случаях примеси не установлены. Местами, по всей видимости, замещается халькозином.

Стекло встречается по всей матрице шлака в интерстициях крупных индивидов фаялита и геденбергита. Оно находится в парагенезисе с фаялитом II генерации в резко подчиненном количестве. Содержание стекла в шлаке не превышает 2–3 об. %. В BSE-режиме (рис. 7) оно выглядит однородным и имеет следующий химический состав (мас. %): SO_3

1.57, SiO₂ 42.14, Al₂O₃ 10.86, FeO 27.42, CuO 2.18, CaO 11.67, K₂O 2.17, сумма 99.01. По соотношению кремнезема и щелочей, стекло на диаграмме TAS для вулканитов относится к ряду ультраосновных пород, попадая в область умеренно-щелочных пикробазальтов. Примесь S и Cu, по всей видимости, связана с присутствием в стекле тонкодисперсных сульфидов.

Кронстедтит является вторичным серпентиновым минералом, который замещает матрицу троилита в виде прожилковатых и округлых выделений размером до 30 мкм. Они хорошо выделяются в BSE-изображении темно-серой окраской на фоне более светлого сульфида (рис. 7, 8). Минерал определен по химическому составу (мас. %): SiO₂ 11.61, Fe₂O₃ 41.12 (по стехиометрии), Al₂O₃ 2.09, FeO 32.16, CuO 3.34, ZnO 0.15, MgO 0.06, CaO 0.20, сумма 90.73. Расчетная кристаллохимическая формула кронстедтита – (Fe²⁺_{1.80}Cu_{0.17}Mg_{0.01}Ca_{0.01}Zn_{0.01})_{2.00}Fe³⁺_{1.00}[(Si_{0.77}Fe³⁺_{1.07}Al_{0.16})_{2.00}O₅](OH)_{4.13}.

В природе подобный кронстедтит с повышенным содержанием Cu встречается в метабазах, где замещает медно-железистые сульфиды (Лобова, Берзин, 2011). Кронстедтит, обогащенный Ni, характерен для углистых хондритов (Zolensky et al., 2014). Классический кронстедтит отмечался в зонах дробления пирит-пирротинных руд Узельгинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале (Белогуб, Овчарова, 2003).

В целом, химический и минеральный составы шлаков позволяют относить их к доменному медному производству, который осуществлялся на Сысертском железодельном заводе вплоть до 1850 г. В качестве медной руды использовались окисленные железистые массы (лимонит, гётит и др.) с высоким содержанием Cu которые добывались на Гумешевском руднике (Иванов, 1941; Вертушков, 1975). В качестве флюса, по всей видимости, использовался известняк, каменоломни которого до сих пор существуют в окрестностях г. Сысерть.

Выводы

Таким образом, впервые изучена минералогия медных шлаков Сысертского железодельного завода, действовавшего в период с 1733 по 1930 гг. Установлено, что медные шлаки сложены фаялит-геденбергитовым агрегатом со значительным содержанием различных сульфидов (троилита, халькопирита, халькозина и неизвестных Cu-Fe-фаз), а также магнетита, стекла и меди. Шлаки образова-

лись в результате доменного медного производства, в качестве сырья использовались окисленные железные руды с высоким содержанием Cu, которые добывались на Гумешевском руднике близ г. Полевской. Температура образования данных шлаков, судя по экспериментальным данным плавления троилита, оценивается в пределах 1200 °С.

Авторы благодарны депутату Думы Сысертского городского округа VI созыва А.А. Савичеву за возможность посетить и отобрать пробы на территории бывшего Сысертского завода.

Литература

Алексеев В.В. (гл. ред.) (2001) *Металлургические заводы Урала XVII-XX вв. Энциклопедия.* Екатеринбург, Изд-во «Академкнига», 536 с.

Белогуб Е.В., Овчарова Е.С. (2003) Кронстедтит из Узельгинского медноколчеданного месторождения (Южный Урал). *Минералогия Урала – 2003. Материалы IV Всероссийского совещания.* Миасс: ИМин УрО РАН, 2, 130–137.

Береговский В.И., Кистьяковский Б.Б. (1971) *Металлургия меди и никеля.* М., Изд-во «Металлургия», 456 с.

Вертушков Г.Н. (1975) Гумешевское месторождение малахита на Урале. *Труды Свердловского горного института*, (106), 3–26.

Ерохин Ю.В. (2012) Минералогия шлаков Режевского никелевого завода. *Минералогия техногенеза*, (13), 50–64.

Ерохин Ю.В., Козлов П.С. (2010) Фаялит из шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (г. Ревда). *Минералогия техногенеза*, (11), 32–40.

Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. (2019) Вещественный состав шлаков Карабашского медеплавильного завода. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета*, 17(3), 12–18.

Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. (2021) Шлаки Благодатного медеплавильного завода (состав и геоэкология). *Известия вузов. Горный журнал*, (5), 75–86.

Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. (1983) *Свойства неорганических соединений.* Л., Изд-во «Химия», 389 с.

Иванов С.Н. (1941) Гумешевское медное месторождение на Урале. *Советская геология*, (2), 82–96.

Лобова Е.В., Берзин С.В. (2011) Медьсодержащий кронстедтит из параллельных долеритовых даек Среднего Урала. *Вестник Уральского отделения РМО.* (8), 68–71.

Пирогова Е.П., Неклюдов Е.Г., Ларионова М.Б. (2008) Род Турчаниновых. Екатеринбург, ИД «Сократ», 352 с.

- Савичев А.А.** (2018) Архитектурное достояние Сысерти. Часть 1. Исторический центр. Екатеринбург, Изд-во «Уральский рабочий», 200 с.
- Самсонов Г.В., Дроздова С.В.** (1972) Сульфиды. М., Metallurgiya, 304 с.
- Artemyev D.A., Ankushev M.N., Blinov I.A., Kotlyarov V.A., Lukpanova Ya.A.** (2018) Mineralogy and origin of slags from the 6th kurgan of the Taksay 1 burial complex, Western Kazakhstan. *Canadian Mineralogist*, **56**, 883–904.
- Kosyakov V.I., Sinyakova E.F.** (2014) Melt crystallization of CuFe_2S_3 in the Cu-Fe-S system. *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, **115**, 511–516.
- Mohamadi N.S., Shafiei B.B., Yarahmadi M.R., Mahmoudi M.M., Kamalabadi K.J.** (2022) Mineralogical properties of the copper slags from the SarCheshmeh Smelter Plant, Iran, in view of value recovery. *Minerals*, **12**, 1153.
- Portillo-Blanco H., Zuluaga M.C., Ortega L.A., Alonso-Olazabal A., Cepeda-Ocampo J.J., Salcedo A.M.** (2020) Mineralogical characterization of slags from the Oiola Site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman Period to the Middle Ages. *Minerals*, **10**, 321.
- Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A., Martin S., Frizzo P., Rottoli M.** (2005) The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d'Aosta, western Italian Alps): A mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, **47**, 317–340.
- Vitková M., Ettler V., Johan Z., Křibek B., Šebek O., Mihaljevič M.** (2010) Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineralogical Magazine*, **74**(4), 581–600.
- Zolensky M., Mikouchi T., Fries M., Bodnar R., Jenniskens P., Yin Q., Hagiya K., Ohsumi K., Komatsu M., Colbert M., Hanna R., Maisano J., Ketcham R., Kebukawa Y., Makamura T., Matsuoka M., Sasaki S., Tsuchiyama A., Gounelle M., Le L., Martinez J., Ross K., Rahman Z.** (2014) Mineralogy and petrography of C asteroid regolith: The Sutter's Mill CM meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*. **49**(11), 1997–2016.
- soveshchaniya.** [Mineralogy of the Urals - 2003. Materials of the IV All-Russian Conference]. **2**, 130–137. (in Russian)
- Beregovsky V.I., Kistyakovskiy B.B.** (1971) [Metallurgy of copper and nickel]. Moscow, Izdatelstvo «Metallurgiya», 456 p. (in Russian)
- Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V., Chechev V.P.** (1983) [Properties of inorganic compounds]. L., Izdatelstvo «Khimiya», 389 p. (in Russian)
- Erokhin Yu.V.** (2012) [Mineralogy of slags of the Rezh nickel plant]. *Mineralogiya tekhnogeneza [Mineralogy of technogenesis]*, (13). Miass, 50–64. (in Russian)
- Erokhin Yu.V., Kozlov P.S.** (2010) [Fayalite from slags of the Central Urals copper melting plant (Revda)]. *Mineralogiya tekhnogeneza [Mineralogy of technogenesis]*, (11). Miass, IMin UrBr RAS, 32–40. (in Russian)
- Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Leonova L.V.** (2019) [Material composition of slags of the Karabash copper smelter]. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Magnitogorsk State Technical University]*, **17**(3), 12–18. (in Russian)
- Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Leonova L.V.** (2021) [Slags of the Blagodatny copper smelter (composition and geoecology)]. *Izvestiya vuzov. Gornyy zhurnal [Izvestiya vuzov. Mining magazine]*, (5), 75–86. (in Russian)
- Ivanov S.N.** (1941) [Gumeshevskoe copper deposit in the Urals]. *Sovetskaya geologiya [Soviet Geology]*, (2), 82–96. (in Russian)
- Kosyakov V.I., Sinyakova E.F.** (2014) Melt crystallization of CuFe_2S_3 in the Cu-Fe-S system. *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, **115**, 511–516.
- Lobova E.V., Berzin S.V.** (2011) [Copper-bearing cronstedtite from parallel dolerite dikes of the Middle Urals]. *Vestnik Ural'skogo otdeleniya RMO [Bulletin of the Ural branch of the RMS]*, (8), 68–71. (in Russian)
- Mohamadi N.S., Shafiei B.B., Yarahmadi M.R., Mahmoudi M.M., Kamalabadi K.J.** (2022) Mineralogical properties of the copper slags from the SarCheshmeh Smelter Plant, Iran, in view of value recovery. *Minerals*, **12**, 1153.
- Pirogova E.P., Neklyudov E.G., Larionova M.B.** (2008) [The Turchaninov family]. Yekaterinburg, Izdatelskiy dom «Sokvat» 352 p. (in Russian)
- Portillo-Blanco H., Zuluaga M.C., Ortega L.A., Alonso-Olazabal A., Cepeda-Ocampo J.J., Salcedo A.M.** (2020) Mineralogical characterization of slags from the Oiola Site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman Period to the Middle Ages. *Minerals*, **10**, 321.
- Samsonov G.V., Drozdova S.V.** (1972) [Sulfides]. Moscow, Metallurgiya, 304 p. (in Russian)
- Savichev A.A.** (2018) [Architectural heritage of Sysert. Part 1. Historical center]. Yekaterinburg, Izdatelstvo «Uralskiy rabochiy», 200 p. (in Russian)
- Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A., Martin S., Frizzo P., Rottoli M.** (2005) The ancient mine of Servette

(Saint-Marcel, Val d'Aosta, western Italian Alps): A mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, **47**, 317–340.

Vertushkov G.N. (1975) [Gumeshevskoe malachite deposit in the Urals]. *Trudy Sverdlovskogo gornogo instituta [Proceedings of the Sverdlovsk Mining Institute]*, (106), 3–26.

Vitková M., Ettler V., Johan Z., Křibek B., Šebek O., Mihaljevič M. (2010) Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineralogical Magazine*, **74**(4), 581–600.

Zolensky M., Mikouchi T., Fries M., Bodnar R., Jenniskens P., Yin Q., Hagiya K., Ohsumi K., Komatsu M., Colbert M., Hanna R., Maisano J., Ketcham R., Kebukawa Y., Makamura T., Matsuoka M., Sasaki S., Tsuchiyama A., Gounelle M., Le L., Martinez J., Ross K., Rahman Z. (2014) Mineralogy and petrography of C asteroid regolith: The Sutter's Mill CM meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*. **49**(11), 1997–2016.