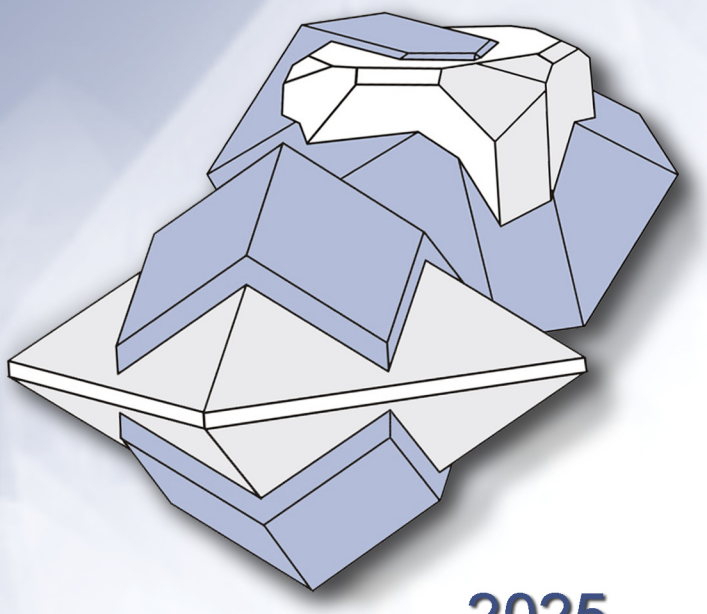
ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

МИНЕРАЛОГИЯ
MINERALOGY

Том 11 № 3



2025

ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии
Уральского отделения Российской академии наук

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 11 № 3 2025 г. Сентябрь

Основан в 2014 г.
Выходит 4 раза в год

South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology,
Urals Branch, Russian Academy of Sciences

MINERALOGY

Volume 11 No 3 2025 September
Founded 2014
Issued 4 times a year

МИНЕРАЛОГИЯ, 2025. Том 11. № 3
Международный научный рецензируемый журнал открытого доступа. Выходит 4 раза в год. Основан в 2014 г.

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук

Тематика журнала «Минералогия» охватывает широкий спектр направлений минералогии, включая глобальную и региональную минералогию и минерагению, минералогию полезных ископаемых, технологическую минералогию, онтогению минералов и топоминералогию, эко- и биоминералогию и археологическую минералогию. Главной особенностью журнала является тесная связь результатов минералогических исследований с приоритетным направлением развития науки в РФ: «Рациональное природопользование».

Адрес издателя и редакции: Россия 456317, г. Миасс, Челябинская обл., тер. Ильменский заповедник, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН
Тел.: +7(3513)29-80-98
E-mail: journal-mineralogy@yandex.ru; *сайт:* www.journal.mineralogy.ru

MINERALOGY 2025. VOL. 11. NO. 3
International scientific peer-reviewed open-access journal. Issued 4 times per year. Founded in 2014.

Founder: South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences

Mineralogy covers a wide spectrum of the mineralogical sciences including global and regional mineralogy and minerageny, mineralogy of mineral deposits, technological mineralogy, ontogenesis of minerals and topomineralogy, eco- and biomineralogy, and archaealogical mineralogy. The main feature of the Journal is the close relationship of the results of mineralogical studies with the priority area for the development of science in the Russian Federation: “Rational environmental management”.

Contacts: Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456137 Russia, SU FRC MG UB RAS
Tel.: +7(3513)29-80-98
E-mail: journal-mineralogy@yandex.ru; *web-site:* www.journal.mineralogy.ru

СОДЕРЖАНИЕ

11(3), 2025

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

МИНЕРАЛОГИЯ ОЛИВИНОВЫХ ПОРОД И УСЛОВИЯ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ (О. ЖОХОВА, АРХ. НОВОСИБИРСКИЕ ОСТРОВА, РОССИЯ)
Н.И. Пономарева, Л.П. Никитина, В.Н. Бочаров, Н.С.Власенко, С.Ю. Янсон, В.Ф. Проскурнин, А.Н. Сироткин, Н.М. Столбов 5

МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД БАЛКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
Е.В. Белогуб, В.М. Мосейчук, К.А. Новоселов, Г.Ф. Лонщакова, И.А. Блинов 20

ГЕОАРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

МИНЕРАЛОГИЯ МЕДНЫХ ШЛАКОВ ПЕТРОПАВЛОВСКОГО ЗАВОДА (СЕВЕРОУРАЛЬСК, СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)
Ю.В. Ерохин, М.В. Цыганко, В.В. Хиллер, П.Б. Ширяев, Н.Н. Фаррахова 37

МИНЕРАЛОГИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВНЕГО МЕДНОГО РУДНИКА ВОРОВСКАЯ ЯМА (ЮЖНОЕ ЗАУРАЛЬЕ)
А.М. Юминов, Ш.Х. Кулдашев, И.А. Блинов, П.В. Хворов, К.А. Филиппова, М.Н. Анкушев, П.С. Анкушева..... 51

CONTENTS

11(3), 2025

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

MINERALOGY OF OLIVINE ROCKS AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION (ZHOKHOV ISLAND, NEW SIBERIAN ISLANDS, RUSSIA)
N.I. Ponomareva, L.P. Nikitina, V.N. Bocharov, N.S. Vlasenko, S.Y. Yanson, V.F. Proskurnin, A.N. Sirotkin, N.M. Stolbov 5

MINERALOGY OF ORE DEPOSITS

MINERALOGY OF OXIDIZED ORES OF THE BALKANSKOE TUNGSTEN DEPOSIT (SOUTH URALS)
E.V. Belogub, V.M. Moseychuk, K.A. Novoselov, G.F. Lonschakova, I.A. Blinov 22

GEOARCHEOLOGICAL MINERALOGY

MINERALOGY OF COPPER SLAGS FROM THE PETROPAVLOVSKY PLANT (SEVEROURALSK, SVERDLOVSK REGION)
Yu.V. Erokhin, M.V. Tsyganko, V.V. Khiller, P.B. Shiryaev, N.N. Farrakhova 37

MINERALOGY OF OXIDATION ZONE OF THE VOROVSKAYA YAMA ANCIENT COPPER MINE (SOUTH TRANSURALS)
A.M. Yuminov, Sh.Kh. Kuldashev, I.A. Blinov, P.V. Khvorov, K.A. Filippova, M.N. Ankushev, P.S. Ankusheva 51

УДК 549, 552:11 https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-3-1

МИНЕРАЛОГИЯ ОЛИВИНОВЫХ ПОРОД И УСЛОВИЯ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ (О. ЖОХОВА, АРХ. НОВОСИБИРСКИЕ ОСТРОВА, РОССИЯ)

Н.И. Пономарева[1], Л.П. Никитина[2], В.Н. Бочаров[1], Н.С. Власенко[1], С.Ю. Янсон[1], В.Ф. Проскурнин[3], А.Н. Сироткин[4], Н.М. Столбов[4]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9-11, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия; n_ponomareva@mail.ru

[2]Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова 2, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

[3] Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Средний пр. 74, г. Санкт-Петербург, 199178 Россия

[4] Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. И.С. Грамберга, Английский пр. 1, г. Санкт-Петербург, 190121 Россия

Статья поступила в редакцию 03.08.2025 г., после доработки 05.09.2025 г., принята к печати 06.09.2025 г.

Аннотация. Настоящее сообщение посвящено результатам микроскопического изучения минералов из ксенолитов мантийных шпинелевых лерцолитов в кайнозойских базальтоидах о. Жохова (арх. Новосибирские острова, Россия), ранее не изученных с применением микроанализа и рамановской спектроскопии, а также оценке условий формирования (T, P, f_{O_2}) минеральной ассоциации оливин-шпинель. Изученный оливин является одним из основных минералов шпинелевых лерцолитов о. Жохова. Он содержит многочисленные сингенетические и более поздние минеральные и флюидные включения. Среди твердофазных включений установлены энстатит, диопсид, шпинель, апатит, сульфиды, а также твердые углеводороды (кероген и битумы), определенные с помощью рамановской спектроскопии. Во флюидных включениях на основе рамановской спектроскопии установлены CO_2 и, в ряде случаев, смесь газов – CO_2 + CO, при этом 97.5 % приходится на CO_2 и 2.5 % – на CO. Вычислена температура сосуществования оливин-шпинелевой ассоциации по различным геотермометрам. В среднем, она составляет 1010 K (737 °C) при давлении 1 ГПа. Фугитивность кислорода для лерцолитов о. Жохова (lgf_{O2}) лежит в интервале от –13.9 до –14.6.

Ключевые слова: о. Жохов, оливин, пироксены, шпинель, минеральные, флюидные и углеводородные включения, геотермометры, фугитивность кислорода.

Финансирование. Исследования были поддержаны грантом СПбГУ № 124032000029-9.

Благодарности. Авторы благодарны А.М. Кулькову (РЦ Рентгенодифракционные методы исследования СПбГУ), Н.Р. Пинчук, К.А. Бенкину и О.В. Кашпар (РЦ Микроскопии и микроанализа СПбГУ) за консультации и помощь при выполнении исследований.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью

Вклад авторов. Н.И. Пономарева – микроскопические исследования минералов, расчеты формул и P-T-f_{O2} параметров, интерпретация результатов, написание черновика рукописи, редактирование финального варианта рукописи; Л.П. Никитина – формулировка идеи, постановка задач; В.Н. Бочаров – рамановская спектроскопия минералов и включений в них, анализ спектров и интерпретация результатов, редактирование финального варианта рукописи; Н.С. Власенко – электронно-микроскопические исследования, редактирование финального варианта рукописи; С.Ю. Янсон – аналитические работы, кластерный анализ, редактирование финального варианта рукописи; В.Ф. Проскурнин, А.Н. Сироткин, Н.М. Столбов – сбор и описание геологических данных; А.Н. Сироткин – написание геологической части статьи и редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Пономарева Н.И., Никитина Л.П., Бочаров В.Н., Власенко Н.С., Янсон С.Ю., Проскурнин В.Ф., Сироткин А.Н., Столбов Н.М. Минералогия оливиновых пород и условия их формирования (о. Жохова, арх. Новосибирские острова, Россия). Минералогия, 2025, 11(3), 5–19. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-1

MINERALOGY OF OLIVINE ROCKS AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION (ZHOKHOV ISLAND, NEW SIBERIAN ISLANDS, RUSSIA)

N.I. Ponomareva[1], L.P. Nikitina[2], V.N. Bocharov[1], N.S. Vlasenko[1], S.Yu. Yanson[1], V.F. Proskurnin[3], A.N. Sirotkin[4], N.M. Stolbov[4]

[1] *St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7-9-11, St. Petersburg, 199034 Russia; n_ponomareva@mail.ru*

[2] *Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

[3] *Karpinsky Russian Research Geological Institute, Sredniy pr. 74, St. Petersburg, 199178 Russia*

[4] *Gramberg All-Russian Scientific Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean, Angliysky pr. 1, St. Petersburg, 190121 Russia*

Received 03.08.2025, revised 05.09.2025 accepted 06.09.2025

Abstract. This paper is dedicated to results of microscopic study of minerals from xenoliths of mantle spinel lherzolites in Cenozoic basaltoids of Zhokhov Island (New Siberian Islands, Russia) using microanalysis and Raman spectroscopy, as well as the assessment of formation conditions (T, P, f_{O_2}) of the olivine-spinel mineral assemblage. Olivine is one of the major minerals of spinel lherzolites of the Zhokhov Island. It contains numerous syngenetic and later mineral and fluid inclusions. The solid-phase inclusions include enstatite, diopside, spinel, apatite, sulfides, and solid hydrocarbons identified by Raman spectroscopy as kerogen and bitumen. Based on results of Raman spectroscopy, fluid inclusions contain CO_2 and, locally, a mixture of CO_2 (97.5 %) and CO (2.5 %). According to various geothermometers, the average temperature of co-existence of the olivine-spinel assemblage is 1010 K (737 °C) at a pressure of 1 GPa. Oxygen fugacity (lg$f$O$_2$) for lherzolites of the Zhokhov Island ranges from –13.9 to –14.6.

Keywords: Zhokhov Island, olivine, pyroxenes, spinel, mineral, fluid and hydrocarbon inclusions, geothermometers, oxygen fugacity.

Funding. This work was supported by the St. Petersburg State University, grant no. 124032000029-9.

Acknowledgements. We are grateful to A.M. Kulkov (X-ray Diffraction Research Methods Recourse Center of the St. Petersburg State University) and N. R. Pinchuk, K.A. Benkin and O.V. Kashpar (Recourse Center of Microscopy and Microanalysis of the St. Petersburg State University) for advice and assistance in studies.

Conflict of interests. The authors declare that there is no conflict of interest related to the manuscript.

Author contribution. N.I. Ponomareva – microscopic studies of minerals, calculation of P-T-f_{O_2} parameters, analysis and interpretation of results, writing a draft of the manuscript, editing the final version of the manuscript; L.P. Nikitina – formulation of an idea, statement of tasks; V.N. Bocharov – Raman spectroscopy, analysis of Raman spectra and interpretation of results, editing the final version of the manuscript; N.S. Vlasenko– electron microscope studies, editing the final version of the manuscript; S.Y. Janson – analytical work, cluster analysis, editing of the final version of the manuscript; V.F. Proskurnin, A.N. Sirotkin, N.M. Stolbov – collection and description of geological data; A.N. Sirotkin – writing the geological part of the paper and editing the final version of the manuscript. All the authors approved the final version of the article before publication.

For citation: Ponomareva N.I., Nikitina L.P., Bocharov V.N., Vlasenko N.S., Yanson S.Y., Proskurnin V.F., Sirotkin A.N., Stolbov N.M. Mineralogy of olivine rocks and conditions of their formation (Zhokhov island, New Siberian islands, Russia). Mineralogy, 2025, 11(3), 5–19. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-1

ВВЕДЕНИЕ

Остров Жохова находится в арктическом архипелаге Новосибирские острова и входит в состав островов Де-Лонга (пять островов в северо-восточной части архипелага), являясь вторым по величине среди них (рис. 1). Большая часть (до 80%) острова сложена неогеновыми трахибазальтами (рис. 1). На севере острова известны выходы щелочных ультраосновных фоидитов (лимбургитов) неоген-четвертичного возраста (Твердые…, 2010; Шманяк, 2021). Среди последних присутствуют ксенолиты мантийных шпинелевых перидотитов (рис. 2) по определению одних исследователей (Кораго и др., 2014) или шпинелевых лерцолитов по определению других (Силантьев и др., 1991).

Ранее было подтверждено присутствие ксенолитов, состоящих из двух частей, которые отличаются по текстуре, минералогическому и химическому составу одноименных минералов (Никитина и др., 2023). Одна часть ксенолита представляет собой породу мелкозернистой структуры с оливином, авгитом и титаномагнетитом (рис. 3). Другая часть ксенолита имеет массивную текстуру, крупнозернистую структуру и является шпинелевым лерцолитом, в котором основным минералом является оливин.

Микроскопическое изучение оливина позволило установить в нем многочисленные включения, в том числе и углеводородов. В научной литературе существует дискуссия о происхождении углеводородов в Арктическом шельфе и данная статья – это попытка найти подтверждение возможности абиотического происхождения нефти при помощи детального изучения включений, содержащих углеводороды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроскопическое изучение минералов из шпинелевых лерцолитов проведено в двусторонне-полированных пластинках на поляризационном микроскопе Leica DM4500 P, оснащенном цифровой камерой (РЦ Рентгенодифракционные методы исследования, Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), г. Санкт-Петербург, Россия). Состав минералов определен с помощью электронного сканирующего микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-max 20 при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 1.5 нА, рабочем расстоянии 10 мм и продолжительности накопления спектра 20 с (РЦ Геомодель, СПбГУ). Для стандартизации использовались эталоны природных минералов, металлов и стекол (кварц, альбит, ортоклаз, волластонит, Al_2O_3, MgO и самородные металлы). Для оптимизации условий измерений (приведение условий анализа к условиям измерения стандартов) использовался металлический кобальт.

Детальные исследования оливина, энстатита, хромистой шпинели и микроанализ присутствующих в них включений проводились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3000 с приставкой для энергодисперсионного микроанализа OXFORD в режиме низкого вакуума, что позволяло использовать непроводящие образцы без предварительного напыления, а также с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX). Кроме того, использовался метод электронного кластерного анализа с помощью программного сервиса системы Quanta 200 3D (РЦ СПбГУ «Микроскопии и микроанализа»).

Состав включений в минералах определялся на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 (РЦ СПбГУ «Геомодель») при 100-кратном увеличении объектива. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне 4000–100 см$^{-1}$. Источником возбуждения служил твердотельный лазер 532 нм с мощностью 1–50 мВт. Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталону (520.7 см$^{-1}$). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 с с количеством повторов от 2 до 15. Включения идентифицировались по данным из работ (Филиппов, 2014; Frezzotti et al., 2012) и на основе сравнения полученных спектров со спектрами в базе RRUFF (Database of Raman … https://rruff.info).

ХАРАКТЕРИСТИКА ВКЛЮЧЕНИЙ

Микроскопическое изучение двусторонне-полированных пластинок из шпинелевого лерцолита показало, что крупные зерна оливина содержат многочисленные тонкие коричневатые одинаково ориентированные включения пироксена (рис. 4а). По данным микроанализа и рамановской спектроскопии пироксен является энстатитом (рис. 4б). Он характеризуется низким содержанием железа, в среднем 5.82 ± 0.07 мас. % (табл. 1).

Как показано многими исследователями (Смирнова, 1971; Агафонов и др., 1974; Рябов, 1992), в оливине ультраосновных и основных пород часто встречаются закономерно ориентированные включения силикатов и рудных минералов, которые являются продуктами распада первичного твердого раствора оливина. Под микроскопом структуры распада представляют собой пластинчатые микровключения (ламели), реже они имеют вид скелетных кристаллов, которые иногда приобретают вид пунктирных линий.

Помимо включений энстатита в оливине наблюдаются единичные ярко-зеленые зерна хромдиопсида размером менее 0.2 мм (рис. 5). В зернах оливина и в межзерновом пространстве присутствуют многочисленные микрокристаллы шпинели размером менее 0.1 мм, в которой установлено до 25.0 мас. % Al_2O_3 и до 40.0 мас. % Cr_2O_3 (табл. 2). Грани микрокристаллов корродированны (рис. 6). Периферия зерен шпинели

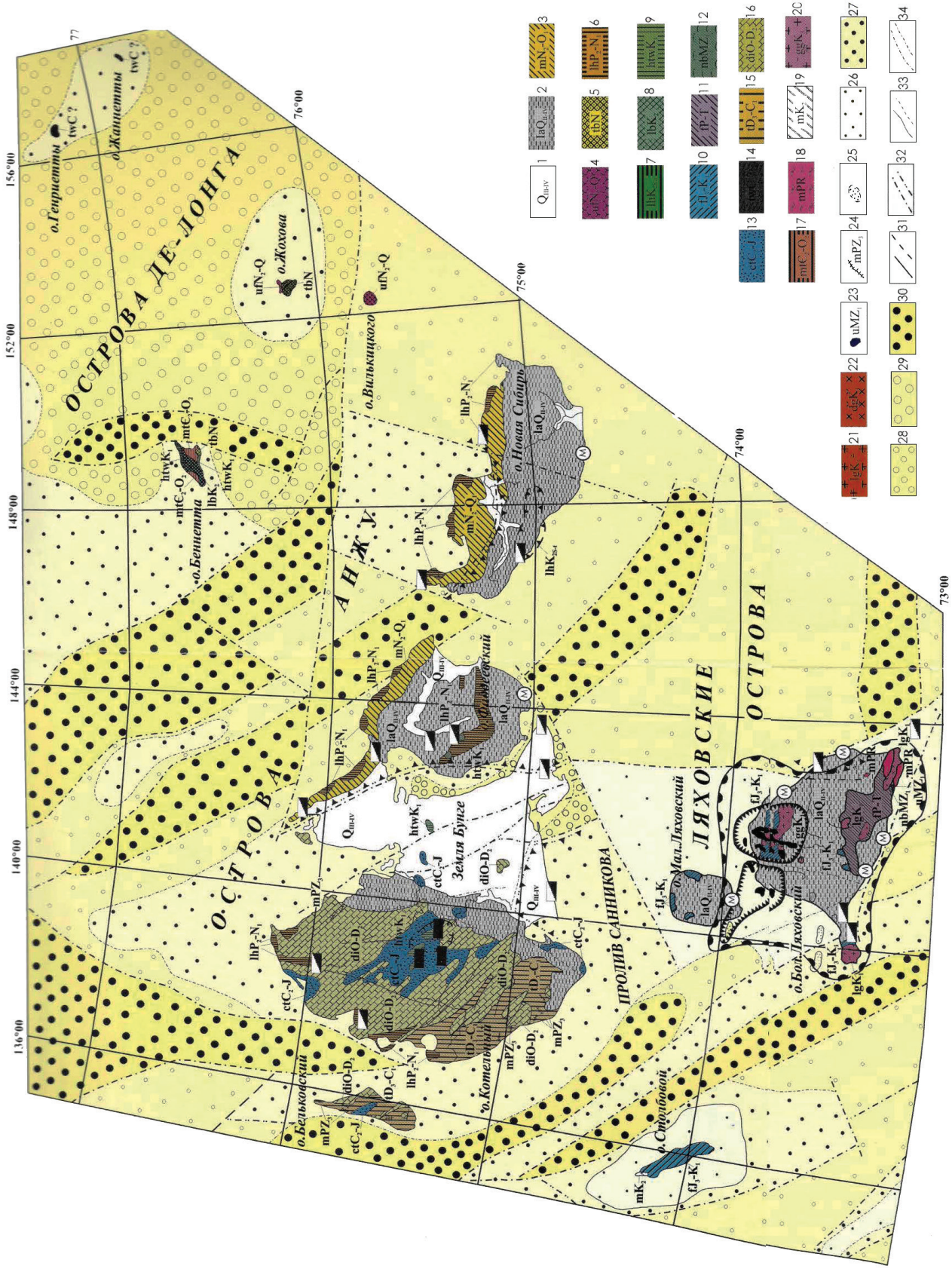

ОСТРОВА ДЕ-ЛОНГА
о.Генриетты
о.Жаннетты
о.Жохова
о.Вилькицкого
о.Беннетта
о.Новая Сибирь
о.Котельный
о.Бельковский
о.Столбовой
о.Мал.Ляховский
о.Бол.Ляховский
Земля Бунге
ПРОЛИВ САННИКОВА
ЛЯХОВСКИЕ ОСТРОВА
156°00
152°00
148°00
144°00
140°00
136°00
77
76°00
75°00
74°00
73°00

Рис 1. Геологическая карта архипелага Новосибирские острова, с упрощением по (Твердые.., 2010).

Формации: 1 – позднеплейстоценовые-голоценовые морские аллювиальные, дельтовые пески, галечники, гравийники; 2 – среднеплейстоценовые-голоценовые алевриты, реже пески, глины, торф «едомной» серии; 3 – плиоцен-раннеплейстоценовые морские глины, алевриты, реже пески; 4 – плиоцен-четвертичная формация ультраосновных фоидитов; 5 – неогеновая трахибазальтовая; 6 – эоцен-миоценовая лагунно-континентальная угленосная; 7 – сеноман-туронская лагунно-континентальная угленосная; 8 – позднемеловая лейкобазальтовая; 9 – раннемеловая терригенно-вулканогенная угленосная; 10, 11 – позднеюрская-раннемеловая (10) и пермо-триасовая (11) флишоидная; 12 – раннемезозойская натровых базальтов; 13 – среднекаменноугольная-юрская карбонатно-терригенная; 14 – каменноугольная (?) терригенно-вулканогенная; 15 – позднедевонская-раннекаменноугольная терригенная; 16 – ордовикская-среднедевонская известняково-доломитовая; 17 – среднекембрийская-среднеордовикская терригенная; 18 – протерозойская амфиболитовая; 19 – позднемеловая габбродиабазовая; 20 – раннемеловая гранит-гранодиоритовая; 21 – раннемеловая лейкогранитовая; 22 – раннемеловая диорит-гранодиоритовая; 23 – раннемезозойская дунит-перидотитовая; 24 – позднепалеозойская габбро-диабазовая; 25 – невскрытые интрузии кислого состава; 26–29: области развития отложений чехла (26) резко сокращенной мощности или их отсутствия, (27) преимущественно палеоген-четвертичного возраста, (28) позднемелового-четвертичного возраста, (29) с выпадением палеогеновых осадков; 30 – области повышенных мощностей позднемеловых-четвертичных отложений чехла в грабенообразных прогибах; 31 – разрывные нарушения, достоверные и предполагаемые; 32 – они же, скрытые под рыхлым чехлом, достоверные и предполагаемые; 33 – геологические границы, достоверные и предполагаемые; 34 – они же, скрытые под рыхлым чехлом, достоверные и предполагаемые.

Fig. 1. Geological map of the New Siberian Islands, simplified after (Mineral.., 2010).

Rock complexes: 1 – Late Pleistocene-Holocene marine alluvial and deltaic sand, pebble, gravel; 2 – Middle Pleistocene-Holocene silt, less often sand, clay and peat of the Yedoma Group; 3 – Pliocene-Early Pleistocene marine clay, silt, less often sand; 4 – Pliocene-Quaternary ultramafic foidite; 5 – Neogene trachybasalt; 6 – Eocene-Miocene lagoonal-continental coal-bearing; 7 – Cenomanian-Turonian lagoonal-continental coal-bearing; 8 – Late Cretaceous leucobasalt; 9 – Early Cretaceous terrigenous-volcanic coal-bearing; 10, 11 – Late Jurassic-Early Cretaceous (10) and Permian-Triassic (11) flyschoid; 12 – Early Mesozoic Na basalt; 13 – Middle Carboniferous-Jurassic carbonate-terrigenous; 14 – Carboniferous (?) terrigenous-volcanic; 15 – Late Devonian-Early Carboniferous terrigenous; 16 – Ordovician-Middle Devonian limestone-dolomite; 17 – Middle Cambrian-Middle Ordovician terrigenous; 18 – Proterozoic amphibolite; 19 – Late Cretaceous gabbrodiabase; 20 – Early Cretaceous granite-granodiorite; 21 – Early Cretaceous leucogranite; 22 – Early Cretaceous diorite-granodiorite; 23 – Early Mesozoic dunite-peridotite; 24 – Late Paleozoic gabbrodiabase; 25 – unexposed felsic intrusions; 26–29: cover deposits (26) of strongly reduced thickness or their absence, mainly of (27) Paleogene-Quaternary and (28) Late Cretaceous-Quaternary, and (29) without Paleogene sediments; 30 – areas of higher hickness of Late Cretaceous-Quaternary cover deposits in graben-like troughs; 31 – faults, proven and inferred; 32 – the same, hidden under loose cover, proven and inferred; 33 – geological boundaries, proven and inferred; 34 – the same, hidden under a loose cover, proven and inferred.

характеризуется трещиноватостью и присутствием червеобразных минеральных агрегатов, в составе которых установлены K, Na, Si и Al (рис. 7, 8). По данным рамановской спектроскопии K-Na алюмосиликатная фаза является стеклом. Здесь же установлены скопления твердых углеводородов (УВ), что подтверждено методом электронного кластерного анализа с помощью программного сервиса системы Quanta 200 3D (рис. 9). В этом же кристалле шпинели установлен титанит (рис. 10).

Кроме хромистой шпинели в оливине отмечаются зерна апатита, содержащие многочисленные включения УВ, а также микроскопические (3–5 мкм) включения магнетита (рис. 11). В оливине также встречаются включения пентландита и халькопирита в виде изометричных зерен, размер которых не превышает 5–8 мкм (рис. 12).

В прожилках шириной не более 15–20 мкм, пересекающих оливин и шпинель, наблюдаются твердые черные графитоподобные образования (рис. 13). С помощью рамановской спектроскопии установлено, что они представлены керогеном и битумами. Более крупные УВ включения (до 15 мкм) имеют сферическую или неправильную форму (рис. 14). Они не люминесцируют в ультрафиолетовом свете, но при исследовании на рамановском спектрометре с видимым источником возбуждения (532 нм) проявляется сильная флуоресценция, что не позволяет определить их точный состав.

В оливине наблюдаются многочисленные флюидные включения разного состава и разных размеров (Никитина и др., 2023б) − это расплавные не раскристаллизованные (газово-твердые) или частично раскристаллизованные с одной дочерней фазой (Мельников и др., 1999). Газово-твердые включения размером менее 20 мкм имеют трубообразную, каплеобразную или червеобразную форму (рис. 15, 16). По данным рамановской спектро-

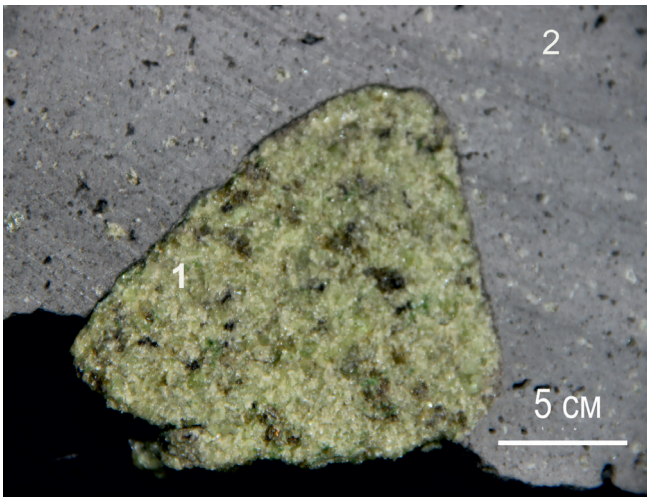


Рис. 2. Ксенолит мантийного шпинелевого лерцолита (1) в базальтоидах (2). Образец В.Ф. Проскурнина.

Fig. 2. Xenolith of mantle spinel lherzolite (1) in basaltoids (2). Sample of V.F. Proskurnin.

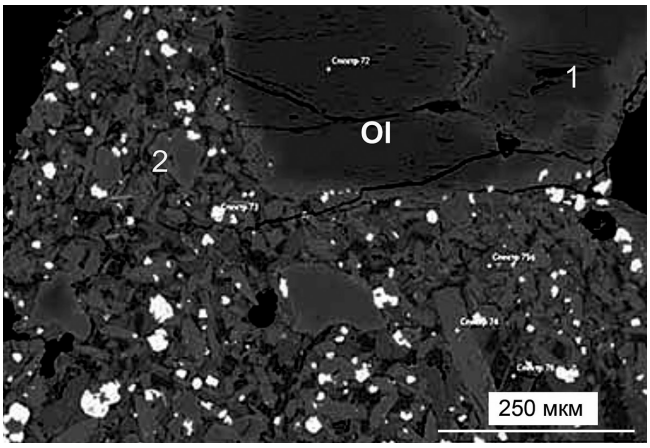


Рис. 3. Деталь рис. 2: крупное зерно оливина из шпинелевого лерцолита (1) на контакте с мелкозернистым оливин-пироксеновым щелочным базальтоидом (2) с многочисленными кристаллами титаномагнетита (светлое).

Фото в отраженных электронах. Здесь и далее: Ol – оливин; Ens – энстатит; C_nH_m – углеводороды (УВ), n и m – переменные количества элементов в УВ; Dp – хромдиопсид; CrSpl – шпинель; Gl – стекло; Sph – титанит; Ap – апатит; Mgt – магнетит.

Fig. 3. Detail of Fig. 2: coarse olivine grain from spinel lherzolite (1) at the contact with fine-grained alkali olivine-pyroxene basaltoid (2) with numerous titanomagnetite crystals (light).

BSE image. Hereinafter: Ol – olivine; Ens – enstatite; (C_nH_m) – hydrocarbons (HC), n and m – variable amounts of elements in HC; Dp – chromdiopside; CrSpl – spinel; Gl – glass; Sph – titanite; Ap – apatite; Mgt – magnetite.

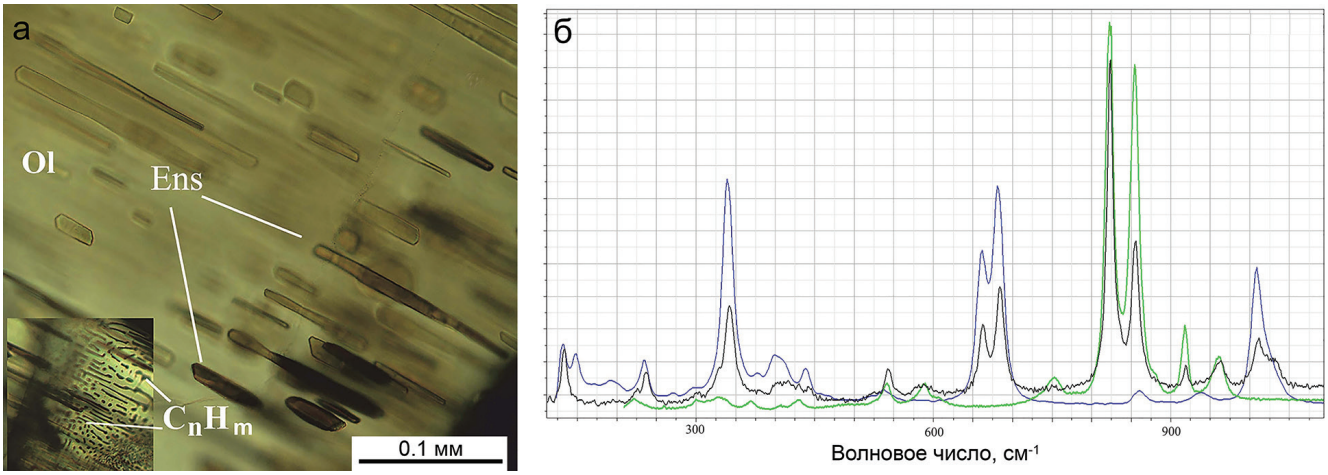


Рис. 4. Лейсты энстатита в оливине и включения УВ между лейстами энстатита (врезка) (а) и рамановский спектр оливина (зеленое – спектр форстерита) (б).

Fig. 4. Enstatite laths in olivine and HC inclusions between them (inset) (a) and Raman spectrum of olivine (green is the spectrum of forsterite) (б).

Таблица 1

Химический состав минералов по данным СЭМ-ЭДС анализа

Table1

Chemical composition of minerals according to SEM-EDS analysis

Оксиды	Оливин (n = 20)	Энстатит (n = 12)		Клинопироксен (n = 15)	
SiO_2	41.072 ± 0.43	57.04 ± 0.52		53.28 ± 0.63	
TiO_2	–	0.09		0.70 ± 0.26	
Al_2O_3	–	1.88 ± 0.10		3.04 ± 1.33	
Cr_2O_3	–	0.47 ± 0.08		1.89 ± 0.62	
FeO	9.12 ± 0.55	5.82 ± 0.07		2.90 ± 0.23	
MnO	–	–		–	
MgO	48.75 ± 0.35	33.26 ± 0.48		16.58 ± 1.92	
CaO	–	0.43 ± 0.14		19.95 ± 0.91	
Na_2O	–	–		1.46 ± 1.08	
K_2O	–	–		–	
NiO	0.40 ± 0.01	–		–	
Сумма	99.34	98.90		99.79	
Количество атомов (а.ф.) в пересчете					
	на 4 (O)	на 6 (O)			
Si	1.00	1.98	Σ2.00	1.94	Σ 2.00
Al	–	0.02		0.06	
Al	–	0.06	Σ 2.00	0.07	Σ 2.00
Ti	0.000	0.00		0.02	
Cr	–	0.02		0.05	
Fe^{2+}	0.19	0.17		0.089	
Mg	1.79	1.72		0.90	
Mn	–				
Ca	0.000	0.02		0.78	
Na	–			0.10	
K	–				
Ni	0.01				

Примечание. Здесь и в табл. 2, прочерк – не обнаружено.
Note. Here and in Table 2, dash – not detected.

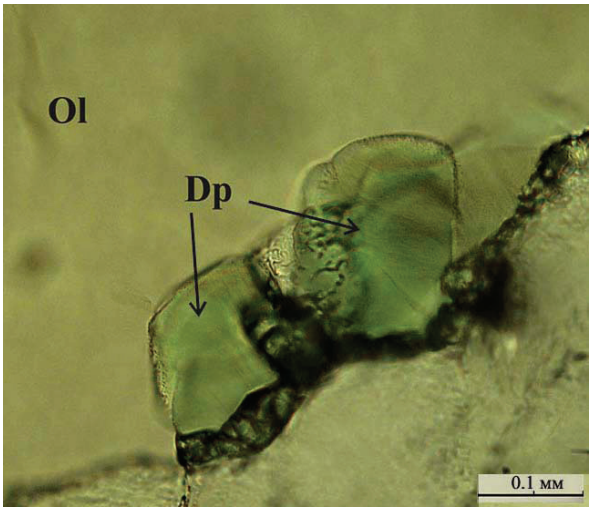


Рис. 5. Зерна хромдиопсида в оливине.
Fig. 5. Chromdiopside grains in olivine.

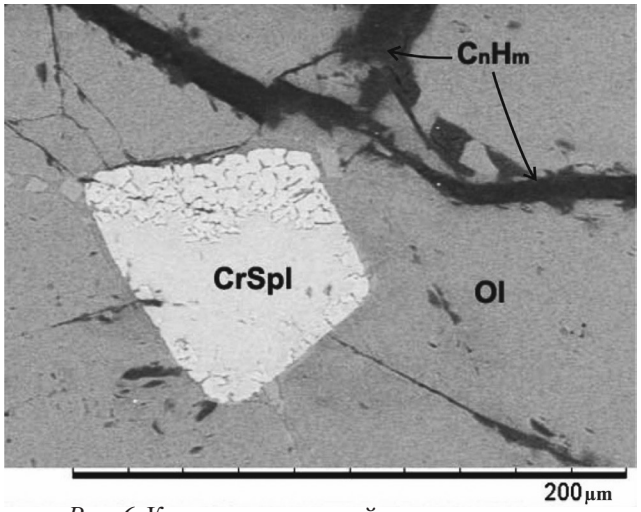


Рис. 6. Кристалл хромистой шпинели в оливине.
Fig. 6. Cr spinel crystal in olivine.

Таблица 2

Химический состав шпинели и параметры оливина и шпинели для расчета температуры и фугитивности кислорода по (Ballhaus et al., 1991)

Table 2

Chemical composition of spinel and parameters of olivine and spinel for calculating the temperatures and oxygen fugacity according to equations of (Ballhaus et al., 1991)

Оксиды	n = 10	Количество атомов в пересчете на 4 (O)		Минералы	Параметры				
SiO_2	–	Si		Шпинель (Sp)	$X^{Sp}_{Fe2+} = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$	$X^{Sp}_{Mg} = Mg/(Fe^{2+} + Mg)$	$X^{Sp}_{Cr} = Cr/(Cr + Al + Fe^{3+})$	$X^{Sp}_{Al} = Al/(Cr+Al+Fe^{3+})$	$X^{Sp}_{Fe3+} = Fe^{3+}/(Cr + Al + Fe^{3+})$
Al_2O_3	25.2 ± 0.79	Al^{3+}	0.91						
Cr_2O_3	40.28 ± 0.99	Cr^{3+}	0.98						
		$*Fe^{3+}$	0.10						
TiO_2	0.3 ± 0.04	Ti^{3+}	0.01						
FeO	17.62 ± 0.51	Fe^{2+}	0.30		0.39	0.61	0.49	0.05	0.07
MnO	–	Mn^{2+}		Оливин (Ol)	$X^{Ol}_{Fe} = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$		$X^{Ol}_{Mg} = Mg / (Fe^{2+} + Mg)$		
MgO	15.38 ± 0.64	Mg^{2+}	0.70		0.097		0.903		
CaO	–	Ca^{2+}							
Na_2O	–	Na^{+}							
K_2O	–	K^{+}							
NiO	–	Ni^{+}							
Сумма	100.01				$K_D^{Ol\text{-}Sp} = (X^{Ol}_{Mg} X^{Sp}_{Fe})/(X^{Ol}_{Fe} \cdot X^{Sp}_{Mg})$				
		Σ2.00			5.99				
		Σ1.00							

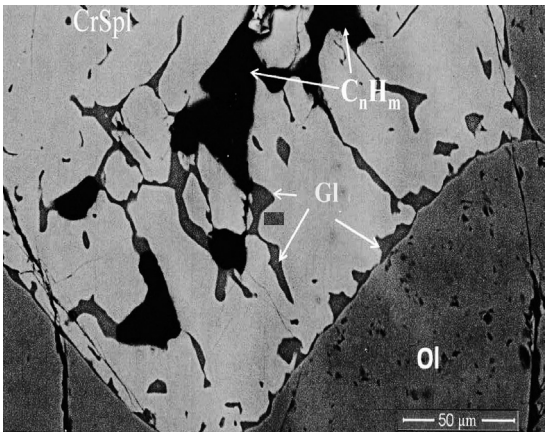


Рис. 7. Краевая зона кристалла хромистой шпинели в оливине с отчетливыми червеобразными выделениями стекла и УВ.

Fig. 7. Marginal zone of the Cr spinel crystal in olivine with evident worm-like aggregates of glass and HC.

скопии в своем составе они содержат CO_2 и, в отдельных случаях, смесь газов CO_2 и CO, при этом 97.5 % приходится на CO_2 и только 2.5 % – на CO (рис. 17) (Пономарева и др. 2024). Подобные включения установлены в оливине из ксенолита, представляющего собой амфиболсодержащий верлит, из вулканического поля Лунного кратера штата Невада, США (Bergman, Dubessy, 1984).

ОЦЕНКА РЕЖИМА ТЕМПЕРАТУРЫ И ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

По данным оливин-клинопироксенового и двупироксенового геотермометров (Никитина и др., 2023; Никитина, 2005) температуры образования этих ассоциаций для пород о. Жохова колеблются от 1250 до 1500 °C. В настоящей работе оценены температуры сосуществования оливин-шпинелевой ассоциации, вычисленные по следующим уравнениям:

1) $T, K = [(3480X^{Sp}_{Cr} + 1018X^{Sp}_{Al} + 2400 - 1720X^{Sp}_{Fe3+}) / (2.23X^{Sp}_{Cr} + 2.56X^{Sp}_{Al} + 1.987\ln K^{o}_{D} - 3.08X^{Sp}_{Fe3+} - 1.47)] + кX_{Ti3+}$ (Roeder et.al.,1979): T = 1001 K;

2) $T, K = [(4250X^{Sp}_{Cr} + 1343)/(\ln K^{o}_{D} + 1.825X^{Sp}_{Cr} + 0.571)] + кX_{Ti3+}$ (Fabries,1979): T = 1009 K;

3) $T, K = [(6530 + 280P + 7000 + 108P) \cdot -(1 - 2X^{Ol}_{Fe}) - 1960 \cdot (X^{Sp}_{Mg} - X^{Sp}_{Fe2+}) + 16150\, X^{Sp}_{Cr} + 25150 \cdot (X^{Sp}_{Fe3+} + X^{Sp}_{Ti})] / 8.3144 \ln K^{Ol-Sp}_{D} + 4.705)$ (Ballhaus et al., 1991): T = 1016 K.

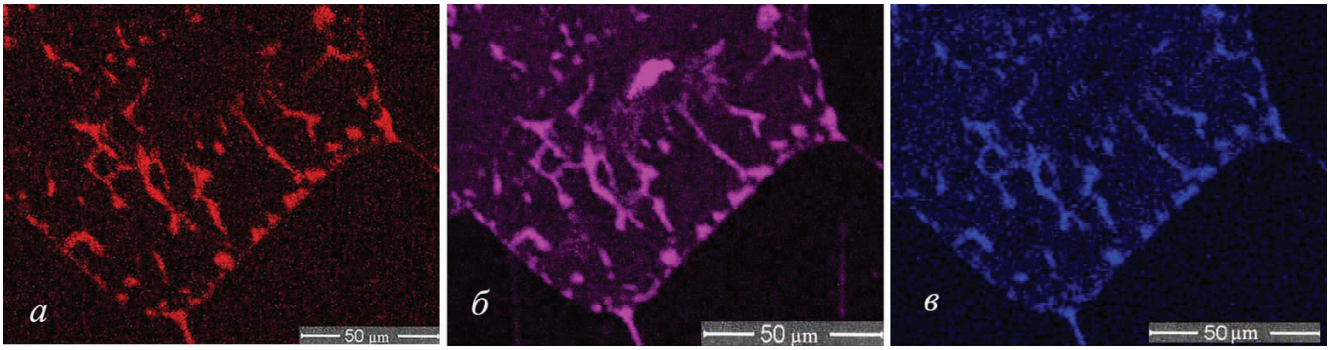


Рис. 8. Карты распределения K (а), Al (б) и Na (в) в краевой зоне кристалла хромистой шпинели с червеобразными выделениями стекла.

Fig. 8. Maps of distribution of K (a), Al (б) and Na (в) in the marginal zone of the Cr spinel crystal with worm-like glass.

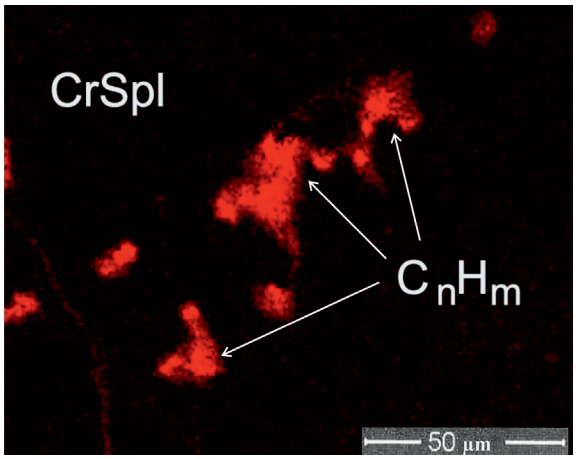


Рис. 9. Включения УВ (ярко-красное) в хромистой шпинели по результатам кластерного анализа.

Fig. 9. HC inclusions in Cr spinel (brightly red) according to results of cluster analysis.

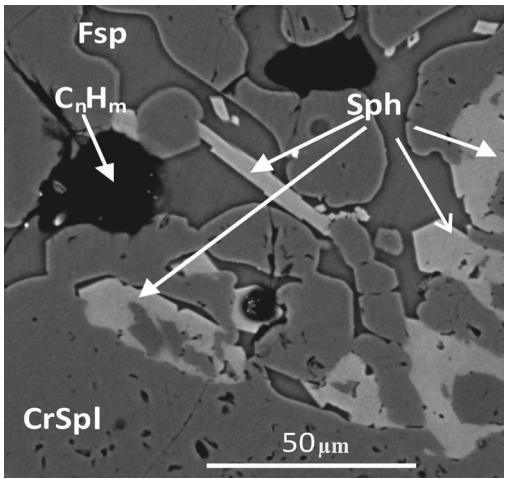


Рис. 10. Включения титанита, K-Na алюмосиликата и УВ в хромистой шпинели.

Fig. 10. Inclusions of titanite, K-Na aluminosilicate and HC in Cr spinel.

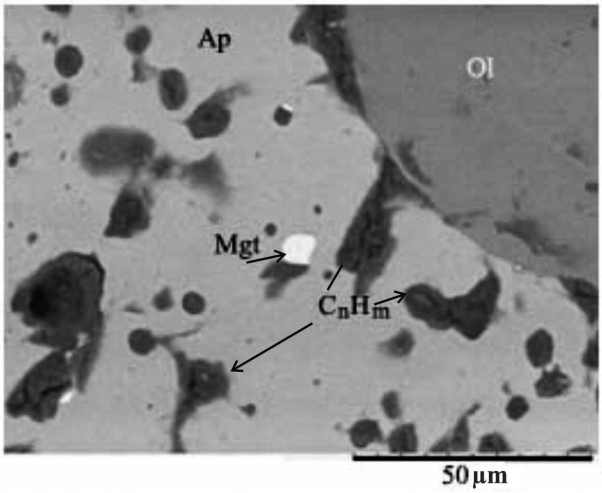


Рис. 11. Зерно апатита с включениями УВ и магнетита в оливине.

Fig. 11. Apatite grain with HC and magnetite inclusions in olivine.

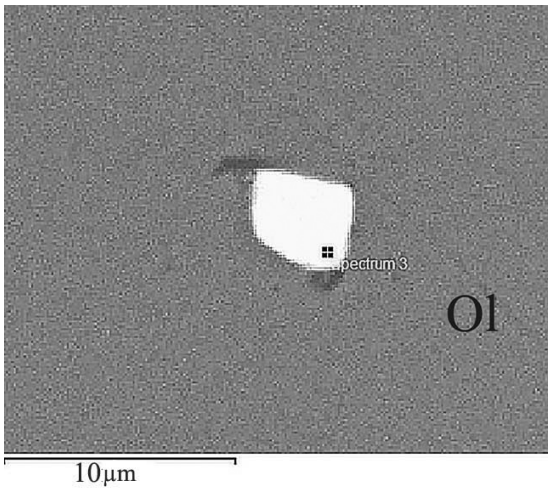


Рис. 12. Включения сульфида Fe и Ni в оливине.

Fig. 12. Inclusions of Fe and Ni sulfide in olivine.

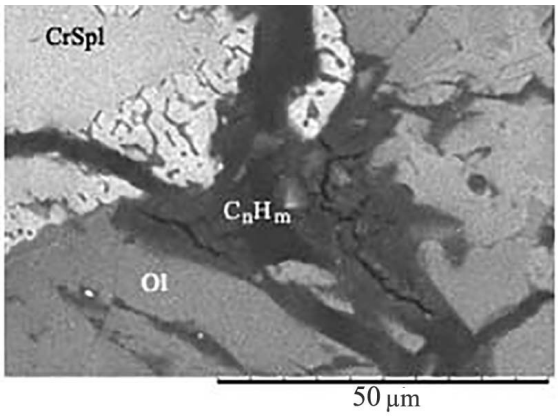


Рис. 13. Прожилки УВ в оливине и шпинели.
Fig. 13. HC veinlets in olivine and spinel.

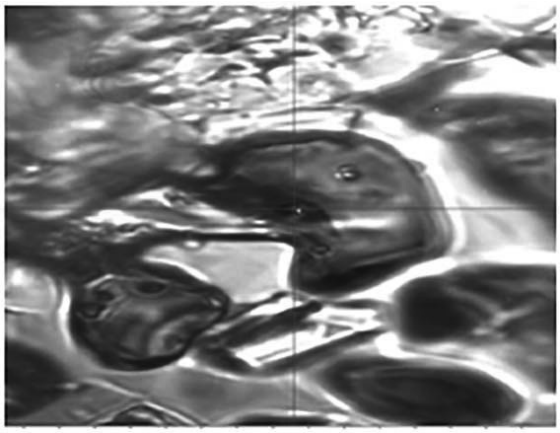


Рис. 14. Углеводородные включения размером 7–15 мкм с сильной флуоресценцией в оливине.
Fig. 14. HC inclusions 7–15 μm in size with strong fluorescence in olivine.

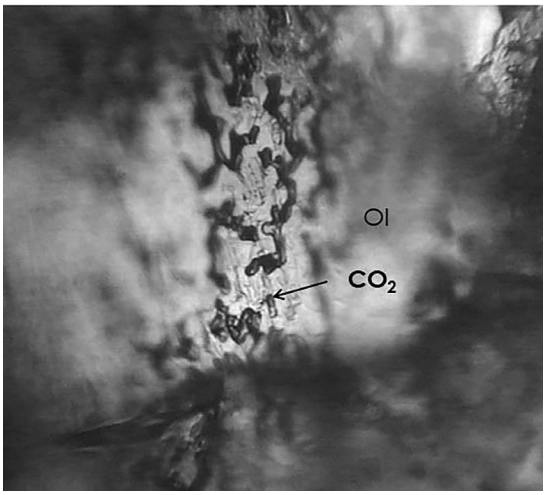


Рис. 15. Флюидные включения размером 3 мкм в оливине.
Fig. 15. Fluid inclusions 3 μm in size in olivine.

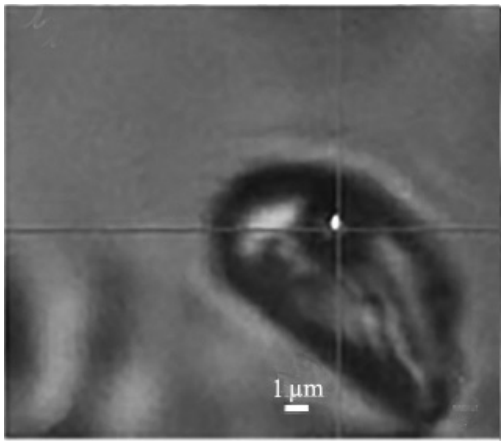


Рис. 16. Газово-твердое включение в оливине.
Fig. 16. Gas-solid inclusion in olivine.

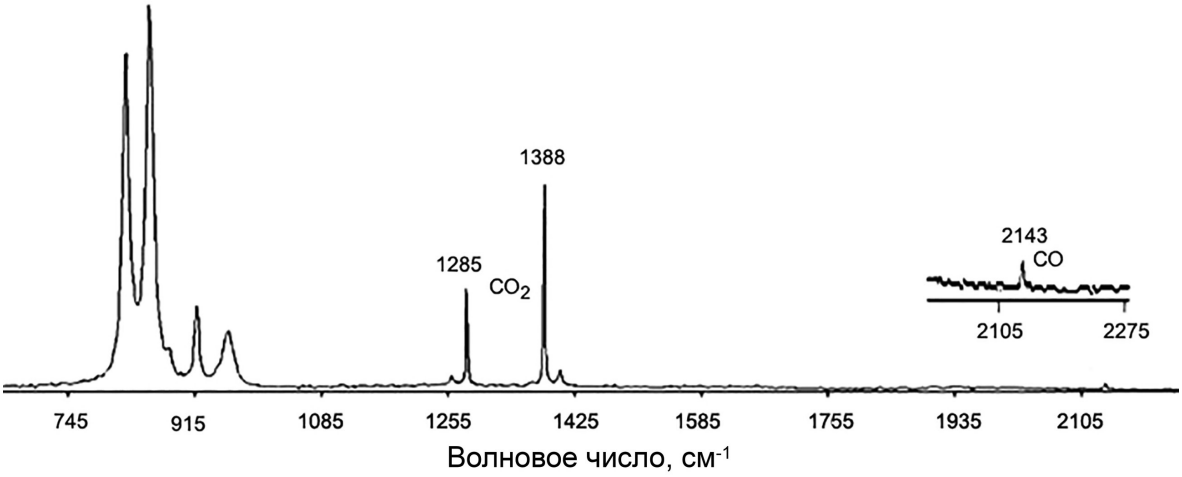


Рис. 17. КР спектр газовой фазы, состоящей из смеси CO_2 и CO, газово-твердого включения в оливине.
Fig. 17. Raman spectrum of the CO_2 + CO mixture gas phase in gas-solid inclusion in olivine.

Здесь $K_D^{Ol\text{-}Sp} = (X^{Ol}_{Mg} \cdot X^{Sp}_{Fe})/(X^{Ol}_{Fe} \cdot X^{Sp}_{Mg})$; $X^{Ol}_{Mg(Fe)}$, $X^{Sp}_{Mg(Fe2+)}$ − отношения $R^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ в оливине и шпинели; X^{Sp}_{Fe3+}, X^{Sp}_{Al}, X^{Sp}_{Cr} − катионные доли $R^{3+}/(Fe^{3+} + Al + Cr)$ в шпинели.

Состав шпинели и соответствующие параметры минералов приведены в таблице 2. Количество Fe^{3+} в шпинели рассчитано по формуле $Fe^{3+} = 2 - Al - Cr - 2Ti$ (Округин, 2023). Средняя температура сосуществования оливин-шпинелевой ассоциации, рассчитанная для P = 1 ГПа по разным термометрам, принята 1010 K (757 °C).

Величина отклонения фугитивности кислорода от значения lgf_{O2} для буферной реакции оценивалась по оксибарометру (Ballhaus et al., 1991; Никитина, 2005): $\Delta lgf_{O2} = 0.27 + 2505/T - 400P/T - 6lgX^{Ol}_{Fe} - 3200 \cdot (1 - X^{Ol}_{Fe})^2/T + 2lgX^{Sp}_{Fe2+} + 4lg\, X^{Sp}_{Fe3+} + 2630(X^{Sp}_{Al})^2/T$. Она соответствует 0.4 логарифмическим единицам.

Фугитивность кислорода (lgf_{O2}) для буферных реакций FMQ (фаялит-магнетит-кварцевой), NNO (никель-оксид никеля) и CCO (углерод-оксид углерода) рассчитана по следующим уравнениям:

1) для буферной реакции FMQ фугитивность кислорода по уравнению (O'Neill, 1987a) равна: $82.75 + 0.00484 \cdot T - 30681/T - 24.45 \cdot lgT + 940 \cdot P/T - 0.02 \cdot P$), где T в K, P в ГПа;

2) для буферной реакции NNO: $12.78 - 25073/T - 1.1lgT + 450P/T + 0.025P$ по уравнению (O'Neill, Wall, 1987b), где T в K, P в ГПа;

3) для буферной реакции CCO расчет выполнен по уравнению (Jakobsson, Oskarsson, 1994): $4.325 = 21803/T + 0.171 \cdot [(P - 1)/T]$, где T в K, P в барах.

Фугитивность кислорода для буферных реакций рассчитана в диапазоне 1000−1500 K для P = 1 ГПа. Фугитивность кислорода (lgf_{O2}) для буферных реакций для P = 1 ГПа и T = 1010 K (737 °C) равны −15.3, −14.9 и −15.6 для буферных реакций FMQ, NNO и CCO, соответственно.

Для оливин-шпинелевой ассоциации фугитивность кислорода определялась из уравнения, отражающего отклонение окислительно-восстановительного состояния от состояния, соответствующего буфера QFM, CCO и NNO: $\Delta lgf_{O2} = lgf_{O2} - lgf_{O2}^{QFM\ (NNO,\ CCO)}$. Поскольку величина Δlgf_{O2}, рассчитанная для лерцолитов о. Жохова, равна 0.4 логарифмических единицы (см. выше), исходя из выше приведенного уравнения, lgf_{O2} лежит в интервале от –14.5 до –15.2).

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроскопические исследования оливина показали, что он содержит многочисленные твердофазные и флюидные включения. Твердофазные включения представлены энстатитом, образующим закономерно ориентированные ламели, которые являются продуктами распада первичного твердого раствора оливина. В оливине установлены нераскристаллизованные газово-твердые включения, содержащие по данным рамановской спектроскопии CO_2 и смесь CO_2 и CO.

В зернах оливина и в межзерновом пространстве присутствуют многочисленные кристаллы шпинели, грани которых корродированы вследствие замещения ее по периферии K-Na алюмосиликатным стеклом. Нередко наблюдаются включения углеводородов, а также прожилки, пересекающие и оливин, и шпинель, сложенные твердыми УВ. Аналогичные включения УВ часто присутствуют в горных породах, минералах и метеоритах (Икорский, 1967, 1982; Доленко, 1988; Филиппов, 2014; Nandakumar, Jayanthi, 2021).

Как известно (Бескровный, 1967; Икорский, 1967, 1982; Доленко, 1988; Филиппов, 2014; Хисамов и др., 2022), органические вещества и углеводородные газы являются спутниками глубинных гидротермальных растворов, которые принимают непосредственное участие в процессах эндогенного минералообразования и по своей роли занимают третье место после воды и углекислоты. От захваченных сгустков УВ в процессе снижения температуры и давления начинают отделяться тяжелые смолистые и жидкие компоненты – потенциальные нефтяные УВ (Хисамов и др., 2022).

В Институте Геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР разработана теория минерального синтеза нефти и газа в условиях астеносферы мантии Земли. Согласно этой теории, синтез природного газа и нефтяных углеводородов осуществляется при высоких температурах (1200–1800 °C) и давлениях (6–9 ГПа) из летучих компонентов астеносферного слоя – метана, окиси углерода и водорода. На основе изучения органического вещества в метеоритах, в минералах лерцолитов, базальтов, кимберлитов, а также в пепле вулканических извержений вулканов Камчатки показано, что генерация нефтяных углеводородов в условиях астеносферы мантии Земли имеет под собой веские основания (Доленко, 1988).

Полученные параметры по редокс-состоянию для оливин-шпинелевой ассоциации из лерцолитов о. Жохова совпадает с данными (Округин, 2023), который показал, что для оливин-шпинелевой ассоциации из этих пород значение $\lg f_{O2}$ соответствует буферу ССО с участием свободного углерода. По его мнению (Округин, 2023) такие восстановительные условия характерны для формирования перидотитов сублитосферной мантии (в том числе графит- и алмаз-содержащих). Они близки к величинам $\lg f_{O2}$ в ультрамафитах Платиноносного пояса Урала, в частности, в дунитах Косьвинского тела, а также в гарцбургитах островных дуг (г. Торисима преддужья Идзу-Бонин, вулкан Мэгата, Япония) (Чащухин и др., 2002).

Таким образом, изучение минералогических особенностей пород острова Жохова, определение летучести кислорода на основе состава оливина и шпинели, установление расплавных и углеводородных включений дополняют данные, полученные ранее многими исследователями по этому региону.

ЛИТЕРАТУРА

Агафонов Л.В., Чепуров А.И., Лаврентьев К.Г., Покачалова О.С. (1974) Закономерно ориентированные включения в оливинах гипербазитов Корякии. *Геология и геофизика,* 6, 49–60.

Бескровный Н.С. (1967) Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники гидротермальной деятельности. Ленинград, Недра, 200 с.

Доленко Г.Н. (1988) Вопросы геохимии астеносферных углеводородных флюидов. *Геохимия и термобарометрия эндогенных флюидов.* Киев, Наукова думка, 104–112.

Икорский С.В. (1967) Органическое вещество в минералах изверженных горных пород Ленинград. Наука, 120 с.

Икорский С.В. (1982) Битумы в минералах изверженных горных пород (на примере эвдиалита Хибинского щелочного массива). *Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений.* Москва, Недра, 22–28.

Кораго Е.А., Верниковский В.А., Соболев Н.Н., Ларионов А.Н., Сергеев С.А., Столбов Н.М., Проскурнин В.Ф., Соболев П.С., Метелкин Д.В, Матушкин Н.Ю., Травин А.В. (2014) Возраст фундамента островов Де-Лонга (архипелаг Новосибирские острова): новые геохронологические данные. *Доклады РАН*, 457(3), 315–322.

Мельников Ф.П., Дороговин Б.А, Полянский Е.В. (1999). Атлас флюидных включений в минералах. Александров, 235 с.

Никитина Л.П. (2005) Межфазовые геотермометры, геобарометры и геооксобарометры. СПб, СПбГУ, 126 с.

Никитина Л.П., Марин Ю.Б., Сироткин А.Н., Столбов Н.М., Проскурнин В.Ф., Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Бабушкина М.С. (2023а) Петрография и минералогия мантийных ксенолитов в кайнозойских щелочных базальтах о. Жохова (арх. Новосибирские острова): процессы плавления и метасоматоза в мантии. *Материалы Годичного собрания РМО*. Санкт-Петербург, 48–50.

Никитина Л.П., Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Янсон С.Ю. (2023б) Включения в минералах ксенолитов мантийных шпинелевых перидотитов в базальтах о. Жохова (арх. Новосибирские острова, Россия). *Материалы X Всероссийской научной конференции по геммологии.* Томск, ТГУ, 68–73.

Округин А.В. (2023) Хромит-ферри-ульвошпинелевая серия минералов щелочных пикрит-базитовых пород Севера Сибирской платформы и их окситермобарометрия. *Записки РМО,* CLII(6), 80–94.

Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Власенко Н.С., Янсон С.Ю. (2024) Минералогические особенности пород о. Жохова (арх. Новосибирские острова, Россия). *Материалы V Всероссийской научной конференции «Геодинамические процессы и природные катастрофы»*. Южно-Сахалинск, 72.

Рябов В.В. (1992) Оливины сибирских траппов как показатели петрогенезиса и рудообразования. Новосибирск, Наука, 116 с.

Силантьев С.А., Богдановский О.Г., Савостин Л.А., Кононкова Н.Н. (1991) Магматизм Архипелага Де-Лонга (Восточная Арктика); петрология и петрохимия эффузивных пород и ассоциирующих с ними ксенолитов (острова Жохова и Вилькицкого). *Геохимия*, 2, 267–277.

Смирнова Т.А. (1971) Структуры распада твердого раствора в оливине ультраосновных пород. *Записки ВМО,* 2, 209–212.

Твердые полезные ископаемые архипелагов и островов арктической континентальной окраины Евразии (2010) СПб, ВНИИОкеангеология. 336 с.

Филиппов М.М. (2014) Рамановская спектроскопия как метод изучения глубокоуглефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования. *Труды Карельского научного центра РАН*, 1, 115–134.

Хисамов Р.С., Бурханов И.О., Скибицкая Н.А., Базаревская В.Г., Навроцкий О.К., Никулин Б.А. (2022) Методика оценки содержания керогена и битумоидов в артинских отложениях газонефтяного месторождения Оренбургской области по данным ГИС. *Актуальные проблемы нефти и газа*, 3(38), 3–17.

Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Миронов А.Б., Уймин С.Г. (2002) Окситермобарометрия ультрамафитов платиноносного пояса Урала. *Геохимия*, 8, 846–863.

Шманяк А.В. (2021) Кайнозойский магматизм островов Жохова и Вилькицкого (Новосибирские острова). *Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и северо-запада России*, 8, 281–294.

Ballhaus C., Berry R., Green D. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implication for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 27–40. https://doi.org/10.1007/BF00311183

Bergman S.C., Dubessy J. (1984) CO_2–CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: implications for upper mantle oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 85, 1–13. https://doi.org/10.1007/BF00380216

Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. https://rruff.info/dolomite/display=default/R100118 (дата посещения 13 июля 2023)

Fabries J. (1979) Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69, 329–336. https://doi.org/10.1007/BF00372258

Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009

Jakobsson S., Oskarsson N. (1994) The system C–O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochimica el Cosmochimica Acta*, 58, 9–17. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90442-1

O'Neill H.St.C. (1987) The quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energies of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4). *American Mineralogist*, 72, 67–75.

O'Neill H. St. C., Wall V.J. (1987) The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. *Journal of Petrology*, 28, 1169–1191.

Nandakumar V., Jayanthi J.L. (2021) Hydrocarbon fluid inclusions in petroliferous basins. Elsevier, 286 p.

Roeder P., Campbell I., Jamieson H. (1979) A reevaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68, 325–334. https://doi.org/10.1007/BF00371554

REFERENCES

Agafonov L.V., Chepurov A.I., Lavrentiev K.G., Pokachalova O.S. (1974) Regularly oriented inclusions in olivines of the Koryak ultramafic rocks. *Geologiya i geofizika (Geology and Geophysics)*, 6, 49–60. (in Russian)

Ballhaus C., Berry R., Green D. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implication for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 27–40. https://doi.org/10.1007/BF00311183

Bergman S.C., Dubessy J. (1984) CO_2–CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: implications for upper mantle oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 85, 1–13. https://doi.org/10.1007/BF00380216

Beskrovny N.S. (1967) *Petroleum bitumen and hydrocarbon gases as satellites of hydrothermal activity.* Leningrad, Nedra, 200 p. (in Russian)

Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Pushkarev E.V., Anikina E.V., Mironov A.B., Uimin S.G. (2002). Oxithermobarometry of ultramafic rocks of the Urals platinum-bearing belt. *Geokhimiya (Geochemistry)*, 8, 846–863 (in Russian)

Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals..https://rruff.info/dolomite/display=default/R100118 (access on July 13, 2023)

Dolenko G.N. (1988) Issues of geochemistry of asthenospheric hydrocarbon fluids. *Geokhimiya i termobarometriya endogennykh fluidov (Geochemistry and Thermobarometry of Endogenic Fluids)*. Kiev, Naukova dumka, 104–111. (in Russian)

Fabries J. (1979) Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69, 329–336. https://doi.org/10.1007/BF00372258

Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009

Filippov M.M. (2014) Raman spectroscopy as a method of study of strongly coalified organic matter. Part 1. Main directions of use. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN (Proceedings of the Karelian Scientific Center RAS)*, 1, 115–134. (in Russian).

Ikorsky S.V. (1967) Organic matter in minerals of igneous rocks. Leningrad, Nauka, 120 p. (in Russian)

Ikorsky S.V. (1982) Bitumen in minerals of igneous rocks (on example of eudialyte of the Khibiny alkaline massif). *Ispolzovanie metodov termobarogeokhimii pri poiskakh i izuchenii rudnykh mestorozhdenii (Use of Thermobarogeochemistry in Searching and Study of Ore Deposits)*. Moscow, Nedra, 22–28. (in Russian).

Jakobsson S., Oskarsson N. (1994) The system C–O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochimica el Cosmochimica Acta*, 58, 9–17. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90442-1

Khisamov R.S., Burkhanov I.O., Skibitskaya N.A., Bazarevskaya V.G., Navrotsky O.K., Nikulin B.A. (2022) Methodology for estimating the kerogen and bitumen content in the Arta sediments of a petroleum deposit in the Orenburg region according to GIS data. *Aktualnye problemy nefti i gaza (Actual Problems of Oil and Gas)*, 3(38), 3–17. (in Russian)

Korago E.A., Vernikovsky V.A., Sobolev N.N., Larionov A.N., Sergeev S.A., Stolbov N.M., Proskurnin V.F., Sobolev P.S., Metelkin D.V., Matushkin N.Yu., Travin A.V. (2014) Age of the basement beneath the De Long Islands (New Siberian Archipelago): new geochronological

data. *Doklady Earth Sciences*, 457, 803–809. https://doi.org/10.1134/S1028334X14070228

Melnikov F.P, Dorogovin B.A., Poliansky E.V. (1999) *Atlas of fluid inclusions in minerals*. Aleksandrov, 235 p. (in Russian)

Mineral deposits of archipelagos and islands of the Arctic continental margin of Eurasia (2010) St. Petersburg, VNIIOkeangeologiya. 336 p. (in Russian)

Nandakumar V., Jayanthi J.L. (2021) Hydrocarbon fluid inclusions in petroliferous basins. Elsevier, 286 p.

Nikitina L.P. (2005) Interphase geothermometers, geobarometers and geooxobarometers. St. Petersburg, SPbGU, 126 p. (in Russian).

Nikitina L.P., Marin Yu.B., Sirotkin A.N., Stolbov N.M., Proskurnin V.F., Ponomareva N.I., Bocharov V.N., Babushkina M.S. (2023a) Petrography and mineralogy of mantle xenoliths in Cenozoic alkaline basalts of the Zhokhov Island (New Siberian Archipelago): melting and metasomatosis processes in mantle. *Materialy Godichnogo sobraniya RMO (Proceedings of the Annual Meeting of the Russian Mineralogical Society)*. St. Peterburg, 48–50. (in Russian)

Nikitina L.P., Ponomareva N.I., Bocharov V.N., Yanson S.Y. (2023б) Mineral inclusions of mantle spinel peridotite xenoliths in basalts of the Zhokhov Island (New Siberian Archipelago, Russia). *Materialy X Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii po gemmologii (Proceedings of the X All-Russian Scientific Conference on Gemology)*. Tomsk, TGU, 68–73. (in Russian)

Okrugin A.V. (2023) Chromite-ferry-ulvoshpinel mineral series of alkaline picrite-mafic rocks of the north of the Siberian platform and their oxithermobarometry. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, CLII(6), 80–94. (in Russian)

O'Neill H.St.C. (1987) The quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energies of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4). *American Mineralogist*, 72, 67–75.

O'Neill H.St.C., Wall V.J. (1987) The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. *Journal of Petrology*, 28, 1169–1191.

Ponomareva N.I., Bocharov V.N., Vlasenko N.S., Yanson S.Yu. (2024) Mineralogical peculiarities of rocks of the Zhokhov Island (New Siberian Archipelago, Russia). *Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii "Geodinamicheskie processy i prirodnye katastrofy" (Proceedings of the V All-Russian Scientific Conference "Geodynamic Processes and Natural Disasters")*. Yuzhno-Sakhalinsk, 72. (in Russian)

Roeder P., Campbell I., Jamieson H. (1979) A reevaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68, 325–334. https://doi.org/10.1007/BF00371554

Ryabov V.V. (1992) *Olivines of Siberian traps as indicators of petrogenesis and ore formation.* Novosibirsk, Nauka, 116 p. (in Russian).

Silantyev S.A., Bogdanovskiy O. G., Savostin L. A., Kononkova N. N. (1991) Magmatism of the De Long Archipelago (Eastern Arctic); petrology and petrochemistry of effusive rocks and associated xenoliths (Zhokhov and Vilkitsky islands). *Geokhimiya (Geochemistry)*, 2, 267–277. (in Russian)

Shmanyak A.V. (2021) Cenozoic magmatism of the Zhokhov and Vilkitsky islands (New Siberian Archipelago). *Rel'ef i chetvertichnye obrazovaniya Arktiki, Subarktiki i severo-zapada Rossii (Relief and Quaternary complexes of Arctic, Subarctic, and Northwestern Russia)*, 8, 281–294. (in Russian)

Smirnova T.A. (1971) Exsolution structures in olivine of ultramafic rocks. *Zapiski VMO (Proceedings of the All-Union Mineralogical Society)*, 2, 209–212. (in Russian)

Информация об авторах

Пономарева Наталья Игоревна – кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; n_ponomareva@mail.ru

Никитина Лариса Петровна – профессор, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, . Санкт-Петербург, Россия

Бочаров Владимир Николаевич – специалист РЦ «Геомодель», Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Власенко Наталия Сергеевна – инженер РЦ «Геомодель», Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; n.vlasenko@spbu.ru

Янсон Светлана Юрьевна – кандидат геолого-минералогических наук, и. о. директора РЦ «Микроскопия и микроанализ», Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; svetlana.janson@spbu.ru

Проскурнин Василий Федорович – доктор геолого-минералогических наук, заведующий отделом, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, Россия; Vasily_Proskurnin@karpinskyinstitute.ru

Сироткин Александр Николаевич – доктор геолого-минералогических наук, начальник сектора, Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, Россия; pechenga-67@yandex.ru

Столбов Николай Макарьевич – кандидат геолого-минералогических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, Россия

Information about the authors

Natalia I. Ponomareva – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Senior Lecturer, Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; n_ponomareva@mail.ru

Larisa P. Nikitina – Professor, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Chief Researcher, Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia

Vladimir N. Bocharov – Specialist, Resource Center «Geomodel», Scientific Park, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Natalia S. Vlasenko – Engineer, Resource Center «Geomodel», Scientific Park, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; Russia; n.vlasenko@spbu.ru

Yanson Svetlana Yuryevna – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Acting Director of the Resource Center «Microscopy and Microanalysis», Scientific Park, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; svetlana.janson@spbu.ru

Vasily F. Proskurnin – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Head of Department, Karpinsky Russian Research Geological Institute, St. Petersburg, Russia; Vasily_Proskurnin@karpinskyinstitute.ru

Aleksander N. Sirotkin – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Head of Sector, Gramberg All-Russian Scientific Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean, St. Petersburg, Russia; pechenga-67@yandex.ru

Nikolay M. Stolbov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Gramberg All-Russian Scientific Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean, St. Petersburg, Russia

УДК 549, 553.463 https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-3-2

МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД БАЛКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Е.В. Белогуб[1], В.М. Мосейчук[2], К.А. Новоселов[1], Г.Ф. Лонщакова[1], И.А. Блинов[1]

[1]Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; belogub@mineralogy.ru

[2]ООО НТПП «Геопоиск», ул. Энтузиастов 26Б, г. Челябинск, 454080 Россия

Статья поступила в редакцию 27.07.2025 г., после доработки 26.08.2025 г., принята к печати 06.09.2025 г.

Аннотация. В двух представительных пробах бурых железняков, отобранных из скважины, пройденной в зоне окисления, предположительно развитой по скарнам Балканского месторождения (Гумбейская группа, Южный Урал), установлены повышенные (до 0.5 мас. %) концентрации WO_3. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в верхней части гипергенного профиля обогащенные W охристо-глинистые породы состоят из минералов группы смектитов, каолинита, оксигидроксидов Fe^{3+} и Mn, кварца и слюд. В нижней части профиля преобладает гётит с сетчатой структурой агрегатов, меньше распространены глинистые минералы и кварц; присутствуют оксигидроксиды Mn. По результатам локального микроанализа при помощи СЭМ с ЭДС максимальное содержание WO_3 в оксигидроксидах Fe^{3+} и Mn составило 4.44 и 6.54 мас. %, соответственно. Средние значения для минералов Fe и Mn верхней части гипергенного профиля составили 0.13 и 1.19 мас. %, нижней части – 1.57 и 2.13 мас. %, соответственно. Собственные минеральные формы W не обнаружены. По результатам фазового (рационального) химического анализа основной формой W в изученных пробах является «гюбнеритовая», что не согласуется с данными минералогического анализа. Причиной этого, вероятно, является формирование кластеров вольфраматов в результате перекристаллизации первичных гелеобразных оксигидроксидов Fe и Mn. Эти особенности химического поведения W в бедных окисленных рудах следует учитывать при проведении оценочных работ на подобных объектах.

Ключевые слова: вольфрам, зона окисления, оксигидроксиды Fe^{3+} и Mn, фазовый (рациональный) химический анализ.

Финансирование. Работа поддержана проектом РНФ № № 24-27-20030.

Благодарности. Авторы благодарны ООО «УралВольфрам» за предоставленную возможность работы с пробами и доступ к фондовым материалам.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. Е.В. Белогуб – рентгенофазовый анализ, написание и редактирование рукописи, общая организация работ; В.М. Мосейчук – выбор объектов исследования, геологическая интерпретация; К.А. Новоселов – написание и редактирование рукописи; Г.Ф. Лонщакова – фазовый химический анализ; И.А. Блинов – СЭМ микроанализ. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Белогуб Е.В., Мосейчук В.М., Новоселов К.А., Лонщакова Г.Ф., Блинов И.А. Минералогия окисленных руд Балканского месторождения вольфрама (Южный Урал). Минералогия, 2025, 11(3), 20–36. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-2

MINERALOGY OF OXIDIZED ORES OF THE BALKANSKOE TUNGSTEN DEPOSIT (SOUTH URALS)

E.V. Belogub[1], V.M. Moseychuk[2], K.A. Novoselov[1], G.F. Lonschakova[1], I.A. Blinov[1]
[1]*South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; belogub@mineralogy.ru*
[2]*LLC NTPP Geopoisk, ul. Entuziastov 26B, Chelyabinsk, 454080 Russia*

Received 27.07.2025, revised 26.08.2025 , accepted 06.09.2025

Abstract. A relatively high WO_3 content, reaching 0.5 wt. %, is determined in two representative samples of brown iron ore, which were taken from a borehole drilled in the oxidation zone probably developed after skarns of the Balkanskoe deposit (Gumbeyka group, South Urals). Using X-ray diffraction method, it is established that the W-enriched ochre-clayey rocks of the upper part of the supergene profile consist of the smectite group minerals, kaolinite, Fe^{3+} and Mn oxyhydroxides, quartz and mica. Goethite aggregates with network structure are dominant in the lower part of the profile, whereas clay minerals and quartz, as well as Mn oxyhydroxides, are less common. According to results of local SEM-EDS microanalysis, the maximum WO_3 content of Fe^{3+} and Mn oxyhydroxides are 4.44 and 6.54 wt. %, respectively. The average WO_3 content of Fe and Mn minerals in the upper and lower parts of the supergene profile are 0.13 and 1.19 and 1.57 and 2.13 wt. %, respectively. No W minerals are found. According to results of phase chemical analysis, hübnerite is the main mode of occurrence of W in the studied samples, which is inconsistent with results of mineralogical analysis. This is probably explained by the formation of tungstate clusters as a result of recrystallization of primary gel-like Mn and Fe^{3+} oxyhydroxides. These features of W chemical behavior in poor oxidized ores should be taken into account under evaluation of similar objects.

Keywords: tungsten, oxidation zone, Fe^{3+} and Mn oxyhydroxides, phase chemical analysis.

Funding. This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 24-27-20030.

Acknowledgments. We are grateful to LLC UralWolfram for the possibility of working with samples and access to archive materials.

Conflict of interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Author contribution. E.V. Belogub – X-ray diffraction analysis, writing and editing the manuscript, general organization of work; V.M. Moseychuk – selection of objects, geological interpretation; K.A. Novoselov – writing and editing the manuscript; G.F. Lonshchakova – phase chemical analysis; I.A. Blinov – SEM-EDS microanalysis. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Belogub E.V., Moseychuk V.M., Novoselov K.A., Lonschakova G.F., Blinov I.A. Mineralogy of oxidized ores of the Balkanskoe tungsten deposit (South Urals). Mineralogy, 2025, 11(3), 20–36. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-2

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам является важнейшим стратегическим металлом. Минералогия первичных вольфрамовых руд ограничена вольфрамитом и шеелитом. Среди собственных минералов окисленных вольфрамовых руд преобладают оксид W тунгстит и вольфраматы, образующие т. н. вольфрамовые охры (Яхонтова, Грудев, 1987). Выделение окисленных вольфрамовых руд является важной задачей из-за их технологической упорности (Изоитко, 1989).

На Урале известно несколько десятков мелких месторождений и рудопроявлений W, связанных с позднеколлизионным гранитоидным магматизмом (Золоев и др., 2004). В основном, эти проявления относятся к кварцево-жильной фации грейзеновой и гумбеитовой формаций. Ввиду существенно кварцевого состава жил зона окисления на них развита слабо, а первичные формы W (вольфрамит и шеелит) на поверхности обычно сохраняются. В связи с этим минералогия окисленных руд вольфрама для объектов Южного Урала остается практически не изученной. В зоне окисления некоторых месторождений (месторождения Губейской и Айдырлинской групп) был диагностирован штольцит (Матвеев, 1929; Покровский, 1961; Сидорова и др., 2022; Касаткин и др., 2022), упомянут купротунгстит (Касаткин и др., 2022); на объектах Айдырлинской группы Au-W месторождений и Березовском месторождении на Среднем Урале известен тунгстит. В вольфрамовых рудах Боевско-Биктимировской группы месторождений (Юго-Коневское и Пороховское) присутствуют штольцит, русселит, W-содержащие вад и лимонит (Рогов и др., 2023).

При проведении поисковых работ на Гумбейском участке ООО «Урал-вольфрам» в 2013–2016 гг. в коре выветривания, развитой над метасоматически измененными гранитами и скарнами, в пределах частично отработанного Балканского месторождения были обнаружены участки с повышенными (вплоть до промышленных) концентрациями W. Статья посвящена результатам изучения минералогии этих образований.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАЛКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Балканское месторождение входит в Гумбейскую группу, основные объекты которой – Балканское (Гумбейское) и Бурановское месторождения шеелита, были открыты в 1925 и 1927 гг., соответственно, работами под руководством проф. К.К. Матвеева (Матвеев, 1928; Смолин, 1929). Разработка кварцевых и кварц-карбонатных жил с гнездами шеелита на этих месторождениях велась поверхностными и подземными выработками вплоть до середины 50-х гг. Одновременно в районе проводились поисковые работы на вольфрамовое оруденение, в ходе которых было открыто еще несколько рудопроявлений и установлено обогащение W околожильных гумбеитов и скарнов. Однако в связи с низкими концентрациями W эти типы руд не отрабатывались и остались очень слабо изученными. Повышенные концентрации W в коре выветривания, развитой над скарнами, были обнаружены только в 2014–2015 гг.

Гумбейская группа, расположенная на юге Челябинской области, включает Первомайское, Балканское (Гумбейское), Буранное и Требнитское месторождения. Руды, преимущественно, представлены кварцевыми и кальцит (доломит)-кварцевыми жилами с шеелитом и сульфидами (пирит, халькопирит, молибденит, галенит, блеклые руды и другие сульфосоли, окаймленными калишпатовыми метасоматитами (гумбеитами)) (Спиридонов и др., 1998; Золоев и др., 2004). Иногда в рудах присутствует самородное золото. Генетически минерализация связана с верхнекарбоновым балканским монцодиорит-граносиенит-гранитовым комплексом. Вмещающие вулканогенно-осадочные толщи имеют верхнесилурийский–верхнедевонский возраст, непосредственно на участке месторождения развиты плагиоклаз-авгитовые порфириты с прослоями туфов, фтаниты и кремнистые и углисто-кремнистые породы (Мосейчук и др., 2017).

Отработанные к настоящему времени богатые руды Балканского месторождения представляли собой обогащенные шеелитом гнезда в кварцевых жилах, развитых вблизи контакта гранодиоритов Балканского массива и вмещающих плагиоклаз-авгитовых порфиритов и их туфов с прослоями вулканомиктовых пород среднего девона (D_2gv) на юге и кремнистыми осадками верхнего девона (D_3f) на севере (рис. 1). Потенциально вольфрамоносными также являются скарны, приуроченные к контактовой зоне (Золоев и др., 2004; Мосейчук и др., 2017). Среди скарнов выделялись гранат-волластонитовые, гранат-эпидотовые, эпидотовые и эпидот-хлоритовые типы; в двух первых разновидностях описан шеелит (Золоев и др., 2004). Кора выветривания палеозойских пород в пределах месторождения имеет варьирующую мощность, достигающую 30 м. В коре выветривания выделяются три зоны (снизу вверх): щебнистая, остаточная щебнисто-глинистая и переотложенная глинистая. Изменения, проявленные в лимонитизации, каолинизации и окремнении, затушевывают текстуру и структуру первичной породы. Верхние части разреза коры представляет собой мягкую, рыхлую, жирную на ощупь, глиноподобную массу элювиального происхождения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изученные пробы характеризуют щебнисто-глинистую кору выветривания скарнированных пород в контактовой зоне гранодиоритов в южной части участка Балканского месторождения. Пробы отобраны из скважины, пройденной при поисково-оценочных работах 2015 г. на глубинах 37.5–39.5 м (проба 1 «глинистая») и 48.5–50.0 м (проба 2, «гидроксидно-железистая»). В ограниченном количестве изучены штуфные образцы бурых железняков с поверхности.

Пробы издроблены до фракции –1.7 мм, отквартованы, часть использована для проведения валового и фазового (рационального) химического анализа на W и рентгеноструктурного анализа. Из остатка получен тяжелый концентрат в лотке с последующей доводкой в бромоформе (плотность 2.9 г/см^3). Тяжелый концентрат разделен на гранулометрические фракции +1, –1 +0.5 и –0.5 мм. Крупная фракция просмотрена под бинокулярным микроскопом. Гранулометрические фракции разделены на магнитную, электромагнитную и немагнитную при помощи магнита Сочнева. Из полученных фракций изготовлены полированные брикеты.

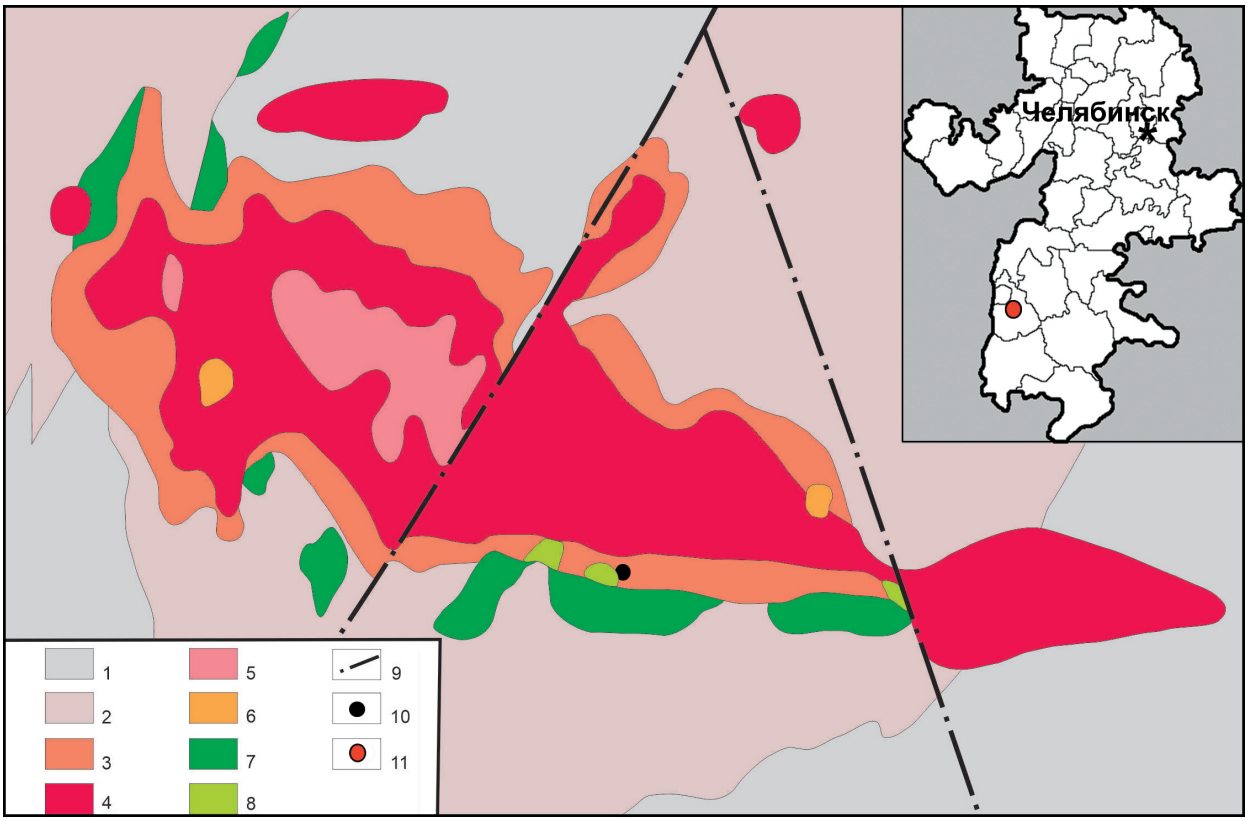


Рис. 1. Географическое положение и схема геологического строения Балканского месторождения (составлено В.М. Мосейчуком).

1 – углисто-кремнистые сланцы и кремнисто-глинистые породы с прослоями яшм, кварцитов и туффитов; 2 – плагиоклаз-авгитовые порфириты и их туфы; 3–6 – породы балканского комплекса: 3 – гранодиориты; 4 – граниты; 5 – лейкограниты; 6 – сиениты; 7 – эпидот-хлоритовые метасоматиты; 8 – скарны; 9 – разломы; 10 – положение скважины с окисленными рудами W; 11 – положение Балканского месторождение на карте Челябинской области.

Fig. 1. Geographic location and scheme of geological structure of the Balkanskoe deposit (composed by V.M. Moseychuk).

1 – carbonaceous-siliceous shale and siliceous-clayey rocks with interbeds of jasper, quartzite and tuffite; 2 – plagioclase-augite porphyrite and tuffs; 3–6 – rocks of the Balkansky complex: 3 – granodiorite; 4 – granite; 5 – leucogranite; 6 – syenite; 7 – epidote-chlorite metasomatites; 8 – skarn; 9 – faults; 10 – position of drill hole with oxidized W ores; 11 – position of the Balkanskoe deposit on geographic map of the Chelyabinsk region.

Оптико-микроскопический анализ брикетов выполнен с использованием поляризационного микроскопа Axioscope A.1.

Валовый минеральный состав проб и тяжелых концентратов определен рентгенофазовым методом с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Cu-K alfa излучение с графитовым монохроматором). Количественные соотношения минералов оценены при помощи программного пакета SiroQuant V.4.1 (Sietronics, лицензия № 11-1041940). При расчетах вводились поправки на текстурирование, вариации параметров элементарной ячейки и несовершенство структуры минералов. Для уточнения состава глинистой фракции валовые пробы предварительно осаждены в течение 20 мин в столбе воды, взвесь высушена в лабораторных условиях. Для взвеси получены рентгенограммы в воздушно-сухом, насыщенном глицерином и прокаленном при 550 °C состоянии (Рентгенография…, 1983).

Диагностика минералов тяжелой фракции и их химический состав, включая содержания W, проанализированы при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA3 Tescan с энерго-дисперсионным анализатором (ЭДА), использованы стандарты эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited», (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362), аналитик И.А. Блинов.

Обычно применяемое при проведении химического анализа первичных вольфрамовых руд кислотное разложение в $HCl_{конц.}$ с упариванием остатка

Таблица 1

Минеральный состав окисленных вольфрамовых руд (приблизительные мас. %)

Table 1

Mineral composition of oxidized tungsten ores (approximate wt. %)

Проба	Главные	Второстепенные	Редкие <0.1
1 «глинистая»	Смектит 28, каолинит 26, кварц 16, гетит 18, калиевый полевой шпат (микроклин) 8, слюда 1	Оксигидроксиды марганца (романешит, голландит?) 1.5, рутил 2	Мартит с реликтами магнетита, барит, гематит, пирит, халькопирит, золото
2 «гидроксидно-железистая»	Гетит 78, кварц 17, глинистые суммарно 3	Оксигидроксиды марганца (романешит, голландит?) 2, мартит с реликтами магнетита и гематит 1	Барит, пирит, халькопирит, гематит

Примечание. Содержания главных минералов приведено по данным рентгенофазового анализа, второстепенных и редких – по данным оптической и электронной микроскопии.

Note. The amount of major minerals is based on XRD data and the amount of subordinateand rare minerals is determined by optical and electron microscopy.

досуха и последующим растворением в NaOH привело к значительному (до трех раз) занижению результатов из-за неполного разложения проб в кислоте, которое фиксировалось по присутствию осадка. Поэтому валовое содержание W определено с применением методики щелочного разложения: сплавление в $NaCO_3$ с последующим растворением в NaOH, концентрация которого доводилась до 2 %. Отсутствие осадка контролировалось визуально. Концентрация W в растворе определялась колориметрически.

Фазовый (рациональный) химический анализ выполнен по модифицированной методике (Филиппова, Судиловская, 1956), включающей определение W в формах: тунгстита (WO_3), шеелита ($CaWO_4$), вольфрамита ($(Fe, Mn)WO_4$), гюбнерита ($MnWO_4$) и нерастворимом остатке. Вольфрам тунгстита включает в себя все формы вольфрама в виде собственных минералов вольфрамовых охр, но не включает вольфрам в формах, связанных с устойчивыми к разложению минералами. Проведение анализа было затруднено из-за крайне медленной фильтрации проб ввиду присутствия набухающих глинистых минералов (смектитов, каолинита). В связи с этим была предпринята попытка предварительного прокаливания проб при температуре 600 °C с целью деструкции смектитов и каолинита (аналитик Г.Ф. Лонщакова). В вытяжках и остатке после их получения W определен колориметрическим методом, контрольные измерения проведены методом ИСП-ОЭС на приборе Varian (аналитик Р.Т. Зайнуллина).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Особенности минерального состава

Пробы представляли собой глинистую желтовато-бурую (проба 1) и глинисто-песчанистую буро-коричневую (проба 2) массу без реликтов текстур и структур исходных пород. По данным рентгенофазового анализа в пробе 1 преобладают глинистые минералы (смектиты и каолинит), а также присутствуют кварц, гётит, упорядоченная слюда, рутил и предполагаются окси-гидроксиды Mn (романешит и голландит). В пробе 2 преобладают слабо упорядоченный гётит и кварц, присутствуют окси-гидроксиды марганца. В тяжелом концентрате обеих проб выявлены единичные зерна барита, пирита и халькопирита, пластинчатый гематит. В пробе 1 также присутствуют магнетит, гематитовые псевдоморфозы по нему и золото (табл. 1).

Анализ дифрактограмм, полученных для насыщенных глицерином и прокаленных при 550 °C ориентированных препаратов валовых проб подтверждает присутствие в них смектита (первое базальное отражение при насыщении смещается с 14.5 до 18.1 Å, а при прокаливании до 9.8 Å, рис. 2) и каолинита, первое базальное отражение которого не изменяет своего положения при насыщении глицерином (7.3 Å) и исчезает при прокаливании. Отражения слюды проявлены слабым пиком ~10 Å, присутствующим в обеих пробах, и затушеванным широким отражением деструктурированного смектита на дифрактограммах прокаленных проб.

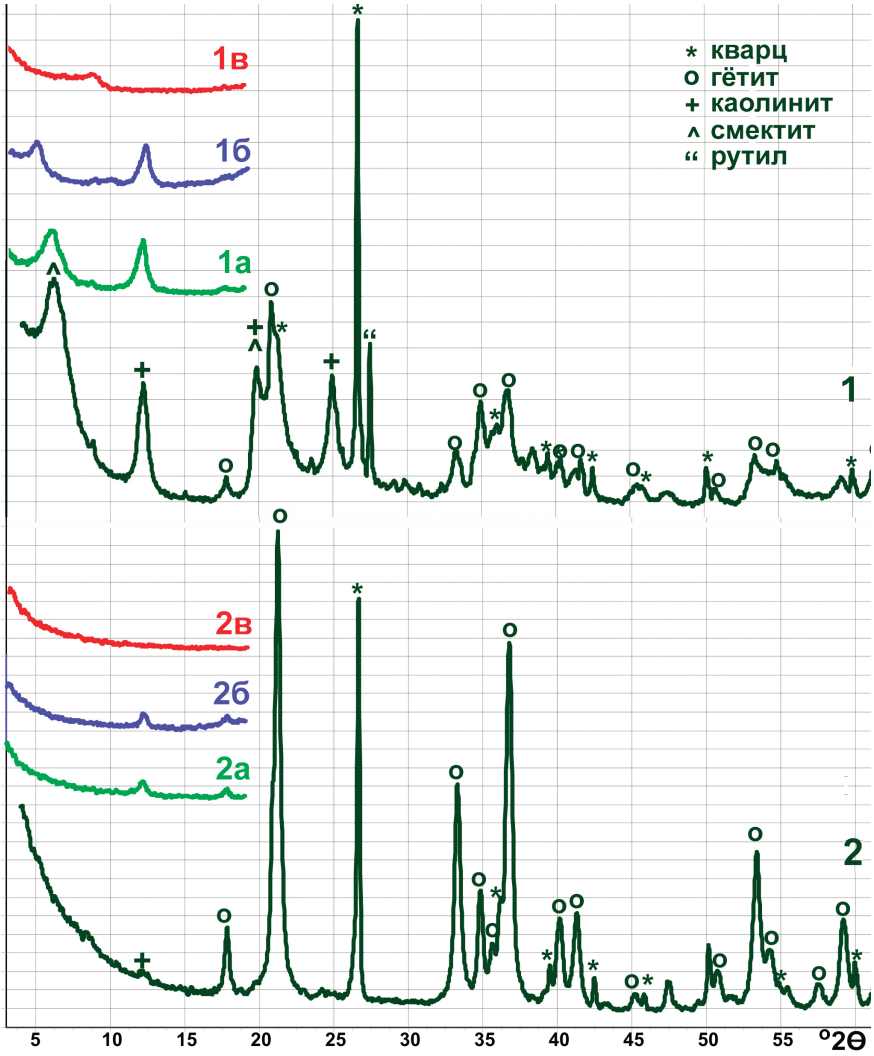


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм валовых проб 1 и 2. Здесь и на рис. 3: а – ориентированный препарат; б – насыщенный глицерином; в – прокаленный при 550 °С.

Fig. 2. Fragments of XRD patterns of bulk samples 1 and 2. Here and in Fig. 3: а – oriented specimen; б – saturated with glycerin; в – calcined at 550 °С.

Судя по высокому уровню фона и уширенным отражениям основных минералов, значительную часть пробы 1 составляет рентгеноаморфное вещество. Мы предполагаем, что основная его часть обязана глинистым алюмосиликатам, но также имеют место рентгеноаморфные оксигидроксиды Fe и Mn, содержания которых оценивались по их количеству, попавшему в тяжелый концентрат и содержанию Mn в пробах, т. к. ввиду низкой упорядоченности и наложению характеристических отражений минералы Mn на рентгенограммах не проявились.

В тяжелом концентрате обеих проб по данным рентгенофазового анализа абсолютно преобладают гётит и кварц, в пробе 1 присутствуют глинистые слоистые силикаты (рис. 3). По результатам оптико-микроскопического и СЭМ анализа, помимо указанных, в тяжелом концентрате обеих проб также присутствуют оксигидроксиды Mn («вад»), а в пробе 1 помимо кристаллического гётита распространен тонкозернистый агрегат «лимонита».

В пробе 1 «лимонит» представлен землистыми бесформенными агрегатами с обильными рыжими и бурыми рефлексами в отраженном свете, обычно цементирующими остроугольные фрагменты жильных минералов (рис. 4а, г, д, ж). Встречаются псевдоморфозы по кристаллическому пириту (рис. 4б). Гораздо реже наблюдаются оксигидроксиды Fe^{3+} в виде корок и зерен сетчатого строения. В пробе 2 оксигидроксиды Fe^{3+} представлены агрегатами обломков гётита, сцементированными глинистыми минералами (рис. 5а, д), часто частицами

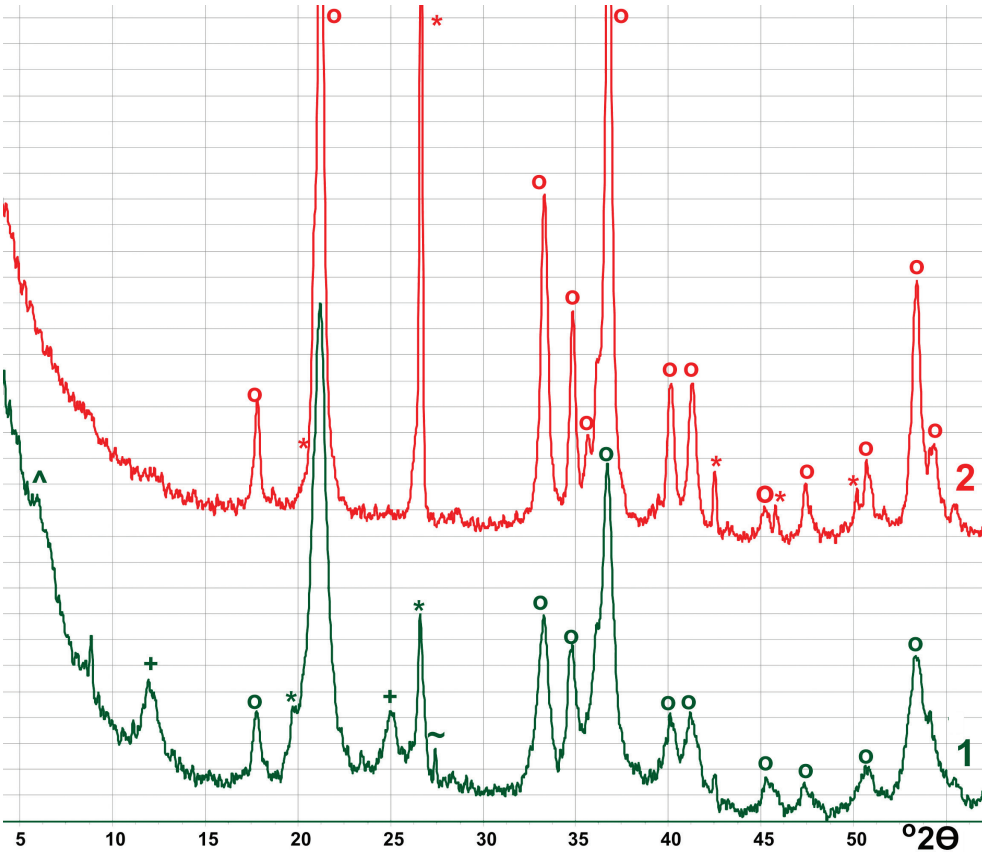


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм тяжелого концентрата.
Fig. 3. Fragments of XRD patterns of heavy concentrate.

с сетчатой структурой (рис. 5 б, в, е), фрагментами корок и пленок, а частицы с землистой текстурой встречаются реже.

Частицы «вада» отличаются от лимонита более высокой отражательной способностью, сильной анизотропией и отсутствием рыжих внутренних рефлексов (рис. 4в, 5в). В отраженном свете эти частицы часто колломорфные, пористые. Судя по высоким концентрациям Ba «вад» состоит преимущественно из Ba-Mn оксигидроксидов (романешит, голландит?). В пробе 1 оксигидроксиды Mn, преимущественно, представлены корками на «лимоните» (рис. 4г-е), в пробе 2 преобладают колломорфные и массивные формы (рис. 5д, е, ж), иногда они содержат пластинчатые выделения гематита. Точечные ЭДС анализы на определенные минеральные виды не пересчитываются.

Магнетит и гематит имеют резко подчиненное значение по сравнению с «лимонитом» и «вадом». Магнетит в различной степени мартитизирован: в слабо мартитизированных зернах гематит образует редкие ламели; в предельном случае наблюдаются полные псевдоморфозы гематита по магнетиту. В пробе 2 гематит иногда представлен тонкими пластинками в массе оксигидроксидов.

Сульфиды в обеих пробах представлены единичными зернами пирита в лимонитовой рубашке, реликтами в лимоните. Халькопирит редок и находится только в виде реликтов в лимоните. Самородное золото размером 30 мкм встречено в массе лимонита только в пробе 1 (рис. 4а).

Распределение W в минералах по данным СЭМ-ЭДА

Содержание W оценено в оксигидроксидах Fe^{3+} («лимоните») и Mn («вад»), извлеченных в тяжелый концентрат. Всего получено 22 точечных анализа для пробы 1 и 23 анализа – для пробы 2. Состав «лимонита» и «вада» весьма вариабелен как по соотношению основных оксидов, так и по примесным компонентам (табл. 2). Практически все оксигидроксиды Fe^{3+} содержат в своем составе Mn и наоборот.

В «лимоните» выше содержания Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5 и V_2O_5, а в «ваде» – K_2O, CaO, BaO и SrO.

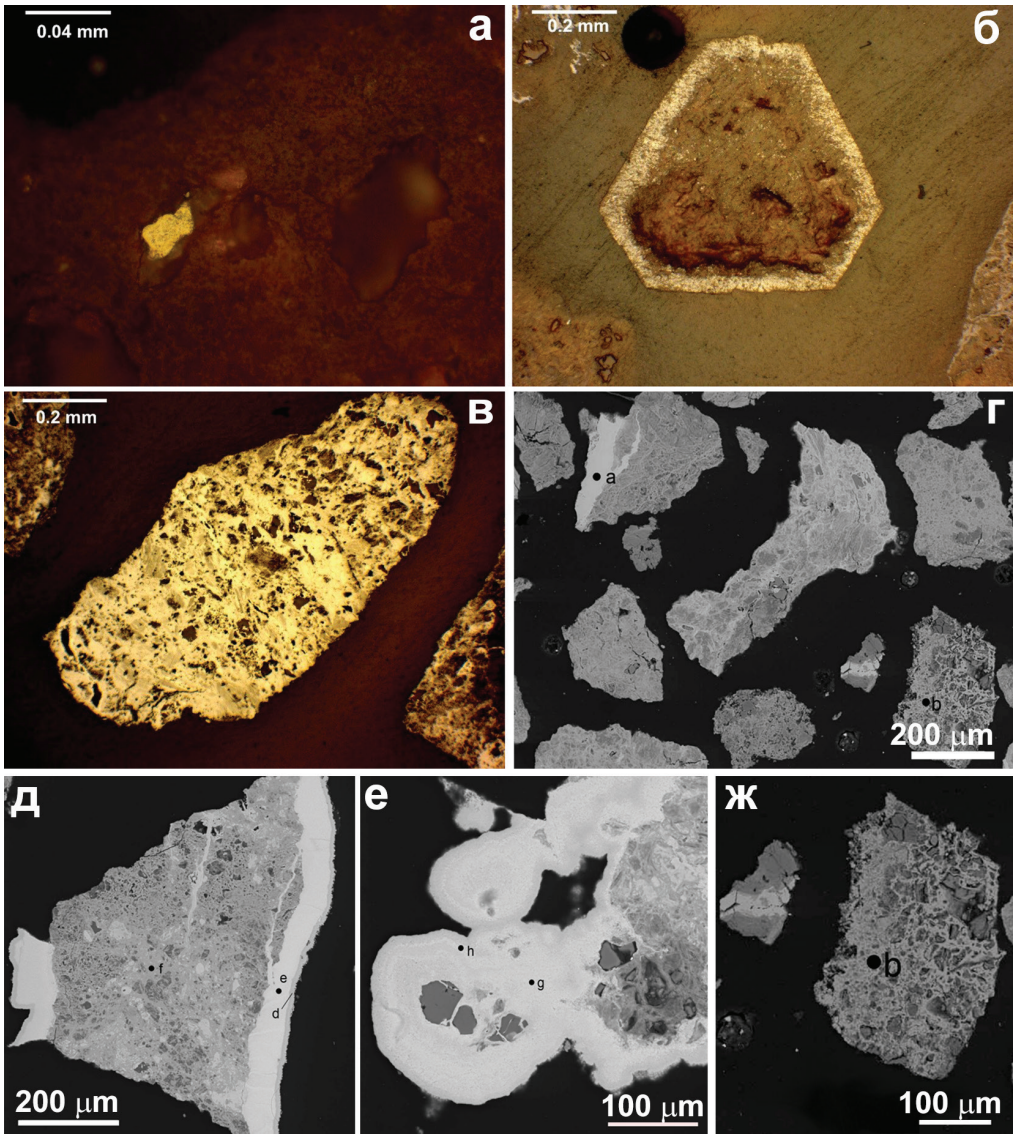


Рис. 4. Частицы в тяжелом концентрате пробы 1: а – мелкообломочный лимонит с включением самородного золота; б – псевдоморфоза лимонита по кристаллу пирита; в – агрегат оксигидроксидов Mn; г – частицы оксигидроксидов Fe и Mn (более яркие корки и прожилки); д – корки оксигидроксидов Mn на обломочном лимоните; е – колломорфные оксигидроксиды Mn; ж – обломки кварца, сцементированные лимонитом, деталь рис. г.

Здесь и на рис. 5: фото а–в – отраженный свет, г–ж – BSE фото.

Fig. 4. Particles in heavy concentrate of sample 1: a – fine-clastic limonite with native gold inclusion; б – limonite pseudomorph after pyrite crystal; в – aggregate of Mn oxyhydroxides; г – particles of Fe and Mn oxyhydroxides (brighter crusts and veinlets); д – crusts of Mn oxyhydroxides on fine-clastic limonite; е – colloform Mn oxyhydroxides; ж – quartz fragments enclosed in limonite, detail of Fig. г.

Here and in Fig. 5: images а–в – reflected light, г–ж – BSE images.

Примесь Co, Cu и Ni более характерна для «вада» и достигает (мас. %): 1.15 CoO, 0.75 CuO и 0.37 NiO в пробе 1 и 2.30 CoO, 0.29 CuO и 1.06 NiO в пробе 2. В 25 проанализированных точках содержание W превышает предел обнаружения. Содержание WO_3 достигает 6.54 мас. % в существенно марганцевых образованиях и 4.44 мас. % – существенно железистых. Собственные минеральные формы W при электронно-микроскопических исследованиях обнаружены не были, хотя на Бурановском месторождении W, принадлежащем к той же группе, описаны штольцит и купротунгстит (Касаткин и др., 2022).

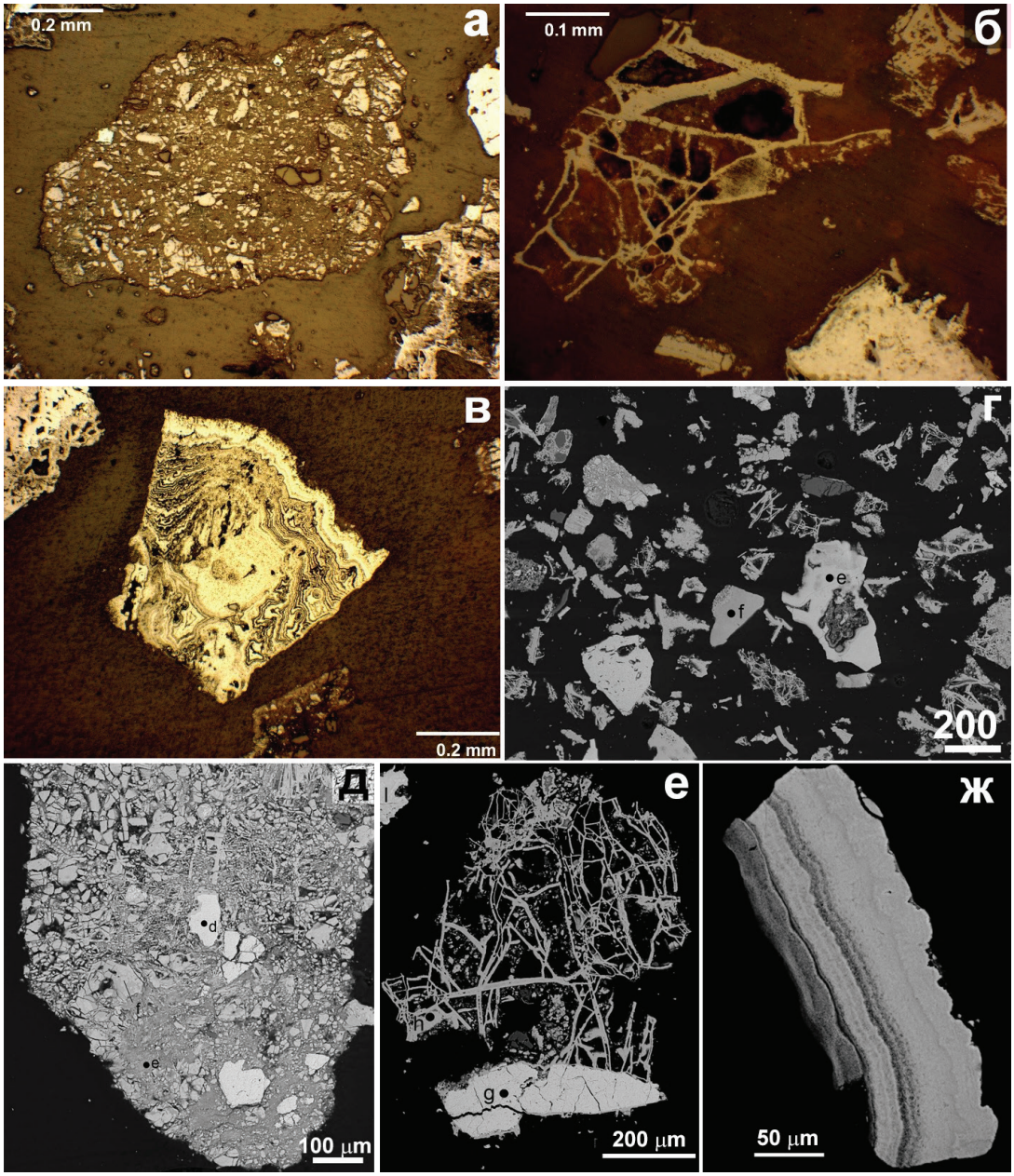


Рис. 5. Частицы в тяжелом концентрате пробы 2: а – обломки гетита в глинистом цементе; б – сетчатое строение агрегата гетита; в – колломорфно-зональный агрегат оксигидроксидов Mn; г – частицы оксигидроксидов Fe и Mn (более яркие участки); д – обломки гетита в глинистом цементе; е – гетит сетчатого строения с коркой оксигидроксидов Mn; ж – зональная корка оксигидроксидов Mn.

Fig. 5. Particles in heavy concentrate of sample 2: a – goethite fragments in clay matrix; б – network goethite aggregate; в – colloform-zoned aggregate of Mn oxyhydroxides; г – particles of Fe and Mn oxyhydroxides (brighter areas); д – goethite fragments in clay matrix; e – goethite with network structure with Mn oxyhydroxide crust; ж – zonal crust of Mn oxyhydroxides.

Результаты фазового (рационального) химического анализа

Нами предпринята попытка оценить распределение W между минеральными формами методом химического фазового (рационального) анализа (табл. 3). Анализ по стандартной методике показал значительное (26–27 мас. %) присутствие W в нерастворимом остатке (табл. 3, ан. 1, 2), что может быть результатом возникновения в ходе анализа гелеобразного осадка, затрудняющего фильтрацию растворов и обусловленным этим неполным извлечением W в вытяжки. Предполагается, что это связано с присутствием глинистых слоистых си-

Таблица 2

Химический состав оксигидроксидов Fe и Mn из тяжелого концентрата (мас. %)

Table 2

Chemical composition of Fe and Mn oxyhydroxides from heavy concentrate (wt. %)

Оксиды	FeO	MnO	WO_3	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	V_2O5	CoO	NiO	CuO	BaO	Σ*
Проба 1, «лимонит», N = 10														
Макс.	72.37	11.69	**0.66**	7.01	14.11	2.35	0.17	0.58	0.32	–	–	–	1.87	89.07
Мин.	55.51	–	–	2.32	3.71	0.61	–	0.17	–	–	–	–	–	71.97
Среднее	63.98	1.45	**0.13**	4.71	8.61	1.32	0.03	0.34	0.22	–	–	–	0.23	81.44
Медиана	65.17	0.22	–	4.81	8.57	1.11	–	0.34	0.26	–	–	–	–	81.75
Ст. откл.	5.05	3.61	**0.27**	1.46	3.86	0.62	0.06	0.12	0.09	–	–	–	0.66	4.68
Проба 1, «вад». N = 12														
Макс.	25.53	68.3	**3.58**	4.13	2.66	0.90	1.83	1.37	0.39	1.15	0.37	0.75	14.19	85.63
Мин.	–	38.65	–	0.67	–	–	0.10	0.33	–	0.31	0.24	–	6.43	81.12
Среднее	4.83	60.55	**1.19**	2.08	0.56	0.39	0.60	0.64	0.08	0.59	0.29	0.29	11.61	83.90
Медиана	2.74	63.28	**0.71**	1.75	0.40	0.40	0.47	0.53	–	0.49	0.26	0.25	12.38	83.74
Ст. откл.	6.95	7.90	**1.25**	1.01	0.76	0.24	0.54	0.31	0.14	0.26	0.06	0.27	2.64	1.22
Проба 2, «лимонит». N = 14														
Макс.	96.65	0.81	**4.44**	10.25	6.08	1.57	–	0.46	0.36	0.22	–	–	–	97.99
Мин.	54.29	–	–	–	0.31	–	–	–	–	–	–	–	–	68.36
Среднее	73.39	0.07	**1.57**	3.47	3.48	0.60	–	0.19	0.16	0.02	–	–	–	83.56
Медиана	68.04	–	**0.87**	3.55	3.74	0.78	–	0.19	0.20	–	–	–	–	81.54
Ст. откл.	13.28	0.22	**1.79**	2.80	1.98	0.53	–	0.11	0.12	0.06	–	–	–	8.18
Проба 2, «вад». N = 9														
Макс.	5.78	62.10	**6.54**	19.22	1.25	0.7	–	1.33	–	2.30	1.06	0.29	14.71	85.68
Мин.	–	47.04	–	2.52	–	–	–	0.33	–	0.18	0.26	–	1.13	75.12
Среднее	2.62	55.66	**2.13**	7.40	0.71	0.08	–	0.78	–	0.90	0.47	0.06	9.65	81.05
Медиана	2.44	55.60	**1.30**	8.25	0.62	–	–	0.77	–	0.81	0.31	–	9.85	81.04
Ст. откл.	1.66	4.49	**2.40**	5.47	0.49	0.23	–	0.31	–	0.61	0.34	0.12	3.66	2.93

Примечание. Макс., мин. и ст. откл. – максимальное и минимальное содержание и стандартное отклонение, соответственно; прочерк – ниже предела обнаружения, * – дефицит суммы связан с присутствием молекулярной и гидроксильной воды. При расчете стандартного отклонения содержания ниже предела обнаружения принимались равными 0.02 мас.%.

Note. Макс., мин. и ст. откл. – maximum and minimum content and standard deviation, respectively; dash – below detection limit; * – deficit of total is related to the presence of molecular and hydroxyl water. The contents below detection limit were accepted to be 0.02 wt. % in calculation of standard deviation.

ликатов. После прокаливания проб для устранения влияния смектитов содержание W в нерастворимом остатке снизилось до 6.5–6.8 мас. %, что представляется более реалистичным.

Обращает на себя внимание устойчивое низкое содержание W в окисленной форме («тунгстита»), что нереально для полностью окисленных руд. Суммарное содержание W в виде «гюбнерита» и в остатке при применении обеих методик в целом близко и составляет около 90 % для первой пробы и 79–89 % для второй. Сопоставление проб 1 и 2 между собой показывает, что поведение W в обеих пробах сопоставимо: – на долю «тунгстита» приходится его незначительная часть, сходные количества W остаются в нерастворимом остатке. Расхождения между результатами применения двух методик заключаются в разном соотношении количества W в форме «шеелита» и «гюбнерита». При использовании первого метода разложения эти величины для обеих проб сходны. Применение второ-

Таблица 3

Результаты анализа фазового (рационального) химического анализа окисленных руд вольфрама, проведенного по стандартной (1, 2) и видоизмененной (включающей предварительное прокаливание) (3, 4) методикам

Table 3

Results of phase chemical analysis of oxidized tungsten ores following standard (1, 2) and modified (with preliminary calcination) (3, 4) methods

№ п/п	№ пробы	$W_{вал}$*	W_{Σ} %	$W_{тунгстит}$ %	$W_{шеелит}$ %	$W_{вольфрамит}$ W_{Σ}	$W_{гюбнерит}$ %	$W_{остатка}$ %
1	1	0.103	0.133 100.00 %	0.002 1.50 %	0.016 12.00 %	<0.01 0.00 %	0.079 59.40 %	0.036 27.1 %
2	2	0.500	0.732 100.00 %	0.006 0.90 %	0.074 10.10 %	<0.01 0.00 %	0.46 62.80 %	0.192 26.20 %
3	1	0.103	0.427 100.00 %	0.005 1.20 %	0.034 7.90 %	<0.01 0 .00%	0.36 84.10 %	0.028 6.50 %
4	2	0.500	0.613 100.00 %	0.025 4.10 %	0.106 17.30 %	<0.01 0.00 %	0.44 71.80 %	0.042 6.80 %

Примечание. * – Валовое содержание W определено в четырех параллелях; фазовый анализ по стандартной методике проведен в шести параллелях, видоизмененной – в двух параллелях, приведены средние значения. Числитель – содержание в мас. %; знаменатель – содержание в % от суммы содержаний во всех вытяжках.

Note. * – Bulk W content is determined in four parallel experiments; standard phase analysis and modified phase analysis were conducted in six and two parallel experiments, respectively; the mean values are given. Numerator – the content is given in wt. %; denominator – the content is given in percent of total of contents in all extractions.

го метода для пробы 2 показывает более интенсивный выход в раствор W уже на «тунгститовой» и, в основном, на «шеелитовой» фазе анализа. Сопоставление данных, полученных стандартным и усовершенствованным способом, показывает, что прокаливание увеличивает долю относительно более растворимых форм, химическое поведение которых сходно с тунгститом и шеелитом (табл. 3).

Принимая во внимание глинистый характер и полное отсутствие реликтов первичных руд, а также результаты минералогических исследований и прямого определения содержаний W в оксигидроксидах Fe и Mn, следует признать, что имеющаяся методика фазового анализа для изученных руд неприемлема.

ОБСУЖДЕНИЕ

Окисленные руды W, как правило, не разрабатываются. Эти руды упомянуты в «Методических рекомендациях по подсчету запасов твердых полезных ископаемых. Вольфрам» (2005), но в таблице с характеристикой промышленно-технологических типов руд (стр. 5–7, Методические…, 2005) они не рассматриваются. Поэтому выполнение фазового анализа W при подсчете запасов ориентировано на оценку потерь при применении традиционных методов обогащения – гравитационного или флотационного (Изоитко, 1989).

Тем не менее, в мире известно несколько месторождений, в которых W ассоциирован с минералами зоны окисления, в частности, на месторождении вольфрам-железо-марганцевых руд Голконда в штате Невада (США), которое отрабатывалось, как минимум, с 1915 по 1945 гг. (westernmininghistory.com). Месторождение Голконда представлено пластообразными залежами псиломелана и лимонита мощностью до 2 м, согласно залегающими в травертинах, которые в виде покрова несогласно перекрывают круто падающую толщу кембрийских глинистых сланцев, песчаников и известняков (Penrose, 1893). По тектоническим нарушениям руды проникают в подстилающую осадочную толщу. В составе псиломелана присутствует от 1 до 7 мас.% WO_3 и повышенные концентрации Ba и K. Содержания W были выше в лимонитовых рудах, чем в псиломелановых (Kerr, 1940; Willden, 1964). Считается, что руды образовались путем осаждения из термальных вод, циркулировавших в осадочной толще по разломам. Источником W предполагаются скарны с шеелитом, локализованные в известняках и генетически связанные с телом третичных гранодиоритов (Lederer et al., 2021). Прямые измерения темпера-

туры воды в скважинах и термальных источниках в окрестностях месторождения показали температуру 42.8–73.9 °C. В водах установлены повышенные (до нескольких граммов на тонну) содержания W и As, присутствие которых можно объяснить окислением сульфидных минералов, ассоциировавших с шеелитом (https://data.nbmg.unr.edu/Public/Geothermal/SiteDescriptions/Golconda.pdf).

Марганцевые руды голкондского типа с содержанием до 0.5 % W известны в Боливии. Псиломелановые руды с повышенным содержанием W наблюдались в зоне крупного разлома в гранитах в предгорьях Терскей-Алатау, где гранитная брекчия цементировалась вольфрамоносным псиломеланом и пиролюзитом (Вольфсон, Дружинин, 1982).

Изученные нами пробы «лимонитов» отобраны из интервалов с повышенными концентрациями W в одной скважине. Более высокие содержания зафиксированы в нижней части профиля окисления: 0.5 мас.% W в пробе 2 (инт. 48.5–50.0 м) против 0.1 мас. % в пробе 1 (37.5–39.5 м). Основные отличия в их минеральном составе состоят в значительно большем количестве глинистых слоистых силикатов и низком содержании «лимонита» ящичной структуры в «глинистой» пробе 1, в то время как в пробе 2 преобладает «лимонит» сетчатой и псевдоморфной структуры, а глинистые минералы присутствуют в небольшом количестве. В пробе 1 основная доля «лимонита» представляет собой кварцевый песок, сцементированный смесью оксигидроксидов Fe и глинистых минералов, в то время как в пробе 2 присутствуют фрагменты, в которых обломки гётита цементируются силикатной массой. В обеих пробах оксигидроксиды Mn развиваются в виде корок и коломорфных масс. В совокупности эти наблюдения указывают на образование железняков пробы 2 непосредственно по рудам или на небольшом расстоянии от рудных тел. Верхняя охристо-глинистая часть профиля переотложенная. Таким образом, повышенные концентрации W связаны с нижней частью «железной шляпы», сформированной, предположительно, по скарнам Балканского месторождения, которые не были вскрыты в результате геологоразведочных работ.

Известно, что гипогенные минералы W достаточно устойчивы в зоне окисления (Яхонтова, Грудев, 1987), а основные изменения главных промышленных минералов связаны с гидротермальными процессами (Sahama, 1981; Grey et al., 2006, Zhang et al., 2018). Однако на многих месторождениях W, выходящих на поверхность, описаны вольфрамовые охры, состоящие из водных вольфраматов, среди которых к настоящему времени описано более десяти минеральных видов (Han et al., 2021 и ссылки внутри, mindat.org). Основными из них являются тунгстит $WO_2(OH)_2$, купротунгстит $Cu_2[(OH)_2WO_4]$ и ферритунгстит $[(W,Fe)(O,OH)_3]$. Помимо собственных минералов, примесь W могут содержать окси-гидроксиды Fe/Mn («лимонит» и «вад») из зон окисления вольфрамовых месторождений (Смирнов, 1951; Вольфсон, Дружинин, 1982; Изоитко, 1989), иногда в значительных количествах (Tarassov et al., 2002; Tarassov, Tarassova, 2018, Рогов и др., 2023). Повышенные концентрации W установлены в железомарганцевых конкрециях морского дна (Takematsu et al., 1990; Cui, Gomes, 2021 и ссылки), в частности, в троге Окинава (Sohrin et al., 1999), т. е. вне непосредственной связи с окисляющимися первичными минералами W.

Использование современной приборной базы позволило на примере зоны окисления месторождения Гранчарица (Болгария) проследить весь путь W от разложения шеелита до образования собственных минеральных форм и соосаждения с другими минералами. Термодинамическим моделированием определены Eh–pH условия формирования конкретных минеральных форм W в гипергенном профиле (Tarassov, Tarassova, 2018). Этими авторами показано, что разложение шеелита – основного минерала W в гипогенных рудах месторождения Гранчарица – происходит в кислой окислительной среде, возникающей в результате окисления пирита в приповерхностных условиях при условии хорошей аэрации. В ультракислых условиях (ассоциация с ярозитом при pH <2.5) шеелит псевдоморфно замещается Fe-содержащим меймакитом ($WO_3 \cdot xFe_2O_3 \cdot nH_2O$) (рис. 6). При росте pH и смене поля устойчивости ярозита полем устойчивости гётита основной формой W становится сначала ферритунгстит, а затем при pH >4 – растворенный WO_4^{2-}, который сорбируется гелеобразным гётитом («лимонитом») с образованием колломорфных агрегатов с варьирующими концентрациями W, при этом предполагается сорбционный механизм первичного накопления W в гелеобразном оксигидроксиде Fe^{3+} (Tarassov, Tarassova, 2018). Ранее для W-содержащих железистых охр упомянутого выше месторождения было доказано, что преобладающей формой W в «лимоните» являются нанокластеры, состоящие из цепочек октаэдров WO_6, соединенных вершинами, а изоморфизм по схеме Fe^{3+}–W^{6+} в гематите и гётите весьма ограничен (Tarassov et al., 2002).

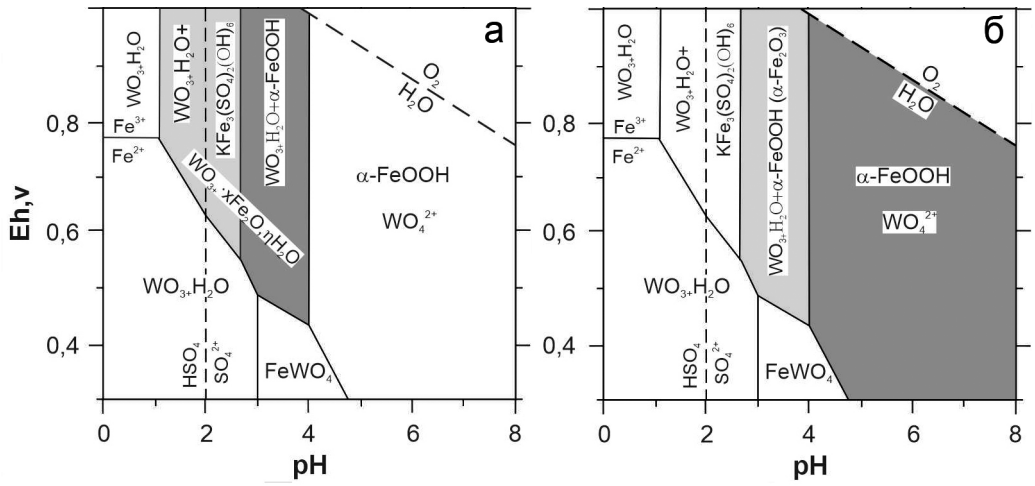


Рис. 6. Области устойчивости вторичных минералов W и Fe (Tarassov, Tarassova, 2018): а – ассоциация ферротунгстита и ярозита (светло-серый) и ферритунгстита (темно-серый); б – ферротунгстита (светло-серый) и гетита и растворенного WO_4^{2-}.

Fig. 6. Stability fields of secondary W and Fe minerals (Tarassov, Tarassova, 2018): a – assemblage of ferrotungstite with jarosite (light gray) and ferritungstite (dark gray); б – ferrotungstite (light gray) and goethite and dissolved WO_4^{2-}.

Значительное количество работ посвящено механизмам адсорбции W и фракционированию его изотопов железо-марганцевыми конкрециями дна мирового океана в связи с реконструкцией эволюции гидросферы и атмосферы Земли. Этими исследованиями установлена высокая сорбционная активность различных гидроксидов Mn и Fe, их влияние на формы W в растворе и многие другие характеристики поведения W в водных растворах (Cui, Gomes, 2021 и ссылки внутри). Экспериментально установлено, что WO_4^{2-} весьма эффективно сорбируется поверхностью ферригидрита при pH от ультракислых до слабощелочных, причем присутствие конкурирующего PO_4^{3-} сдвигает область устойчивости поверхностных комплексов W-ферригидрит в область более кислых условий (Gustaffson, 2003). Сорбция оксигидроксидами Mn также наиболее эффективна в интервале pH ~4.0–6.5 (Song et al., 2016). Эти данные хорошо согласуются с результатами изучения природных образцов и расчетов М. Тарасова и Е. Тарасовой (Tarassov, Tarassova, 2018).

На Балканском месторождении шеелит является основной минеральной формой W. Несмотря на относительную устойчивость (в кварцевых жилах шеелит сохраняется на поверхности) в присутствии пирита и, возможно, органических кислот, он может растворяться с выходом в раствор в форме тунгстат-иона WO_4^{2-}. Разложение шеелита происходит при pH <6 (Tarassov, Tarassova, 2018). В зависимости от pH преобладающей формой в растворе являются политунгстатные формы (pH <4) либо монотунгстат-ион WO_4^{2-} (pH >6.5), а в интервале pH ~4.0–6.5 наблюдается широкое разнообразие растворенных форм W (Song et al., 2016). В соответствии с экспериментами и расчетами, в более кислых условиях при достаточной активности W и преобладании политунгстат-иона образуются собственные минералы W, такие как тунгстит, гидротунгстит, меймакит и гидрокеноэльмореит (рис. 6), а при более высоких значениях pH основным механизмом связывания W является сорбция. Вероятно, именно по такому механизму образовались изученные нами руды Балканского месторождения при pH >4 и высоком окислительном потенциале, что соответствует условиям формирования кор выветривания на Южном Урале.

Ранее высокие концентрации WO_3 (до 20 мас. %) были установлены в псевдоморфозах оксигидроксидов Mn и Fe по гюбнериту на месторождениях Боевско-Биктимировской группы (Рогов и др., 2023). Таким образом, оксигидроксиды Fe и Mn, образовавшиеся псевдоморфно по вольфрамиту характеризуются значительно более высокими концентрациями W, чем переотложенные формы (рис. 7).

Проведенный фазовый химический анализ W руд Балканского месторождения показал, что преобладающая форма представлена вольфраматом Mn^{2+} («гюбнеритом») (табл. 3), что не согласуется с результатами минералогического анализа. Форма вхождения W во вторичные минералы Mn не изучена, но можно предположить, что в нашем случае

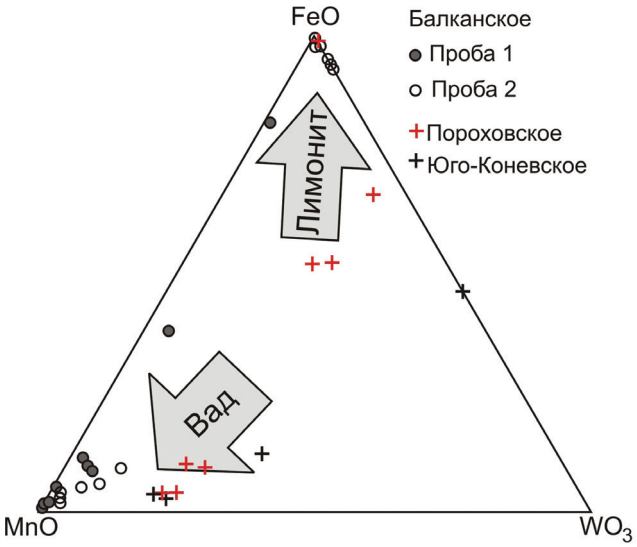


Рис. 7. Соотношение MnO–FeO–WO_4 в оксигидроксидах Fe (лимоните) и Mn (ваде) на уральских месторождениях.

Fig. 7. MnO–FeO–WO_4 ratio in Fe (limonite) and Mn (wad) oxyhydroxides in the Urals deposits.

при перекристаллизации первичных гелеобразных и рентгеноаморфных оксигидроксидов Mn и Fe образовывались нанокластеры вольфрамата Mn и Fe, химическое поведение которого соответствовало гюбнериту. Экспериментально такая возможность подтверждена работой, в которой методами молекулярной спектроскопии XAFS показана сорбция отрицательно заряженного тунгстат-иона WO_4^{2-} на отрицательно заряженную поверхность оксида марганца δ-MnO_2 по механизму химического, а не электростатического взаимодействия (Kashiwabara et al., 2013). Вероятно, это и является причиной некорректного определения W в форме примеси во вторичных минералах Fe и Mn при химическом фазовом анализе руд. Эти особенности химического поведения обогащенных W железо-марганцевых охр следует учитывать при проведении работ на подобных объектах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В бурых железняках зоны окисления, развитой, предположительно, по скарнам Балканского W месторождения (Южный Урал), установлены повышенные концентрации W, составившие 0.1 и 0.5 мас. % WO_3. Более высокие содержания свойственны породе с преобладающей сетчатой структурой оксигидроксидов Fe^{3+} по сравнению с охристо-глинистыми переотложенными «лимонитами», при этом натечная, колломорфная структура выделений оксигидроксидов Mn в этих породах сходна.

По результатам локального микроанализа при помощи СЭМ максимальное содержание WO_3 в оксигидроксидах Fe^{3+} и Mn составили 4.44 и 6.54 мас. %, соответственно. Средние содержания WO_3 для минералов Fe и Mn верхней части гипергенного профиля составили 0.13 и 1.19 мас. % и нижней части – 1.57 и 2.13 мас. % соответственно. Собственные минеральные формы W не обнаружены .

По результатам фазового (рационального) химического анализа основной формой W в изученных пробах является гюбнеритовая, что не согласуется с данными минералогического анализа. Причиной этого, вероятно, является формирование кластеров вольфраматов в результате перекристаллизации первичных гелеобразных оксигидроксидов Mn и Fe. Эти особенности химического поведения W в бедных окисленных рудах следует учитывать при проведении оценочных работ на подобных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

Вольфсон Ф.И., Дружинин А.В. (1982) Главнейшие типы рудных месторождений. М., Недра, 392 с.

Золоев К.К., Левин *В.Я.*, Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. (2004) Минерагения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, МПР РФ, ГУПР по Свердловской области, ИГГ УрО РАН, ОАО УГСЭ, 336 с.

Изоитко В.М. (1989) Технологическая минералогия вольфрамовых руд. М., Наука, 232 с.

Касаткин А.В., Кузнецов А.М., Арзамасцев Н.А. (2022) Рудные минералы Бурановского вольфрамового месторождения (Южный Урал). *Минералогия*, 8(3), 23–46. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2022-8-3-2

Матвеев К.К. (1928) Гумбейские вольфрамовые месторождения. *Доклады Академии наук СССР*, отдельный оттиск, 6 с.

Матвеев К.К. (1929) Материалы к минералогии Гумбейского месторождения шеелита. *Материалы Уральского отделения Геологического комитета*, 1, 57–67.

Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям вольфрамовых руд (2005). М., МПР РФ, 44 с.

Мосейчук В.М., Яркова А.В., Михайлов И.Г., Кашина Л.В., Сурин Т.Н., Плохих Н.А., Цин Д.Ф. (2017) Государственная геологическая карта Российской федерации. Масштаб 1 : 200 000. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXIV (объяснительная записка). М., Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 127 с.

Покровский П.В. (1961) Штольцит (к минералогии вольфраматов Урала). Труды горно-геологического института, вып. *56. Минералогический сборник* № 5, 53–60.

Рентгенография основных типов породообразующих минералов (1983). Ленинград, Недра, 360 с.

Рогов Д.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Рассомахин М.А., Ирмаков Р.Р., Чугаев А.Е. (2023) Минеральные формы вольфрама на Пороховском и Юго-Коневском месторождениях (Южный Урал). *Минералогия*, 9(2), 41–59. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2023-9-2-4

Сидорова Н.В., Коротаева Н.Н., Спиридонов Э.М., Ханин Д.А. (2022) Штольцит и вульфенит в зоне окисления Новобуранного (Гумбейского) месторождения шеелита (Южный Урал). *Записки Российского минералогического общества*, 151(6), 58–70. https://doi.org/10.31857/S0869605522060053

Смирнов С.С. (1951) Зона окисления сульфидных месторождений. Ленинград, АН СССР, 335 с.

Смолин А.П. (1929) Гумбейские месторождения вольфрама. Предварительный отчет об исследованиях 1927 г. *Материалы Уральского отделения Геологического Комитета*, 1, 27–56.

Спиридонов Э.М., Бакшеев И.А., Куруленко Р.С., Середкин М.В., Прокофьев В.Ю., Устинов В.И., Филимонов С.В. (1998) Гумбеиты Урала и сопряженная рудная минерализация, условия формирования. *Геология рудных месторождений*, 40(2), 171–190.

Филиппова Н.А., Судиловская Е.Н. (1956) Фазовый анализ руд и продуктов их обогащения. М., Металлургиздат, 171–179.

Яхонтова Л.А., Грудев А.П. (1987) Минералогия окисленных руд: Справочное пособие. М., Недра, 198 с.

Cui M., Gomes M. (2021) Impacts of manganese oxides on molybdenum and tungsten speciation and implications for their geochemistry in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 217–234. https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.009

Grey I.E., BirchW.D., Bougerol C., Mills S.J. (2006) Unit-cell intergrowth of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze structures in secondary tungsten minerals. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3860–3869. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.030

Gustafsson J.P. (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology,* 200, 105–115. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00161-X

Han Zh., Golev A., Edraki M. (2021) A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste. *Minerals*, 11, 701. https://doi.org/10.3390/min11070701

Kashiwabara T., Takahashi Y., Marcus M. A., Uruga T., Tanida H., Terada Y., Usui A. (2013) Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 106, 364–378. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.026

Kerr P. (1940) Tungsten-bearing manganese deposit at Golconda, Nevada. *Bulletin of the Geological Society of America*, 51, 1359–1390. https://doi.org/10.1130/GSAB-51-1359

Lederer G., Solano F., Coyan J.A., Denton K.M., Watts K.E., Mercer C.N., Bickerstaff D.P., Granitto M. (2021) Tungsten skarn mineral resource assessment of the Great Basin region of western Nevada and eastern California. *Journal of Geochemical Exploration*, 223, 106712 https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106712

Penrose R.A. (1893) A Pleistocene manganese deposit near Golconda, Nevada. *Journal of Geology*, 1(3), 275–282.

Sahama T.G. (1981) The secondary tungsten minerals, a review. *Mineralogical Record*, 12, 81–87.

Sohrin Y., Matsui M., Nakayama E. (1999) Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63, 3457–3466. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00273-2

Song Yu., Chen X., Zhao Zh., Zhang J., He L. (2016) Theoretical basis for separation of W and Mo with manganese dioxide: a speciation-based approch. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47B, 675. https://doi.org/10.1007/s11663-015-0516-6

Takematsu N., Sato Y., Okabe S., Usui A. (1990) Uptake of selenium and other oxyanionic elements in marine ferromanganese concretions of different origins. *Marine Chemistry,* 31, 271–283. https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90042-B

Tarassov M., Tarassova E. (2018) Structural and chemical evolution of mineral forms of tungsten in the oxidation zone of the Grantcharitza deposit (Western Rhodopes, Bulgaria). *Bulgarian Chemical Communications*, 50, 270–280.

Tarassov M., Tarassova E., Mihailova B., Konstantinov L. (2002) Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. *European Journal of Mineralogy*, 14(5), 977–986. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0977.

Willden R. (1964) Geology and mineral deposits of Humboldt County, Nevada. *Nevada Bureau of Mines and Geology Bulletin*, 59, 154 p.

Zhang Y., Gao J.-F., Ma D., Pan J. (2018) The role of hydrothermal alteration in Tungsten mineralization at the Dahutang tungsten deposit, South China. *Ore Geology Reviews,* 95, 1008–1027. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.006

REFERENCES

Cui M., Gomes M. (2021) Impacts of manganese oxides on molybdenum and tungsten speciation and implications for their geochemistry in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 217–234. https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.009

Filippova N.A., Sudilovskaya E.N. (1956) Phase analysis of ores and their processing products. Moscow, Metallurgizdat, 171–179. (in Russian)

Grey I.E., BirchW.D., Bougerol C., Mills S.J. (2006) Unit-cell intergrowth of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze structures in secondary tungsten minerals. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3860–3869. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.030

Gustafsson J.P. (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology,* 200, 105–115. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00161-X

Han Zh., Golev A., Edraki M. (2021) A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste. *Minerals*, 11, 701. https://doi.org/10.3390/min11070701

Izoitko V.M. (1989) *Technological mineralogy of tungsten ores*. Moscow, Nauka, 232 p. (in Russian)

Kasatkin A.V., Kuznetsov A.M., Arzamastsev N.A. Ore minerals of the Buranovskoe tungsten deposit (South Urals). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 8(3), 23–46. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2022-8-3-2 (in Russian)

Kashiwabara T., Takahashi Y., Marcus M. A., Uruga T., Tanida H., Terada Y., Usui A. (2013) Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 106, 364–378. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.026

Kerr P. (1940) Tungsten-bearing manganese deposit at Golconda, Nevada. *Bulletin of the Geological Society of America*, 51, 1359–1390. https://doi.org/10.1130/GSAB-51-1359

Lederer G., Solano F., Coyan J.A., Denton K.M., Watts K.E., Mercer C.N., Bickerstaff D.P., Granitto M. (2021) Tungsten skarn mineral resource assessment of the Great Basin region of western Nevada and eastern California. *Journal of Geochemical Exploration*, 223, 106712 https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106712

Matveev K.K. (1928) Gumbeyka tungsten deposits. *Doklady Akademii nauk SSSR (Doklady Academy of Sciences of the USSR)*, 1928, offprint, 6 p. (in Russian)

Matveev K.K. (1929) Materials about mineralogy of the Gumbeyka scheelite deposit. *Materialy Ural'skogo otdeleniya Geologicheskogo komiteta (Materials of the Uralian Branch of the Geological Committee)*, 1, 57–67. (in Russian)

Methodic recommendations for the application of classification of reserves to tungsten deposits (2005). Moscow, MPR RF, 44 p. (in Russian)

Moseychuk V.M., Yarkova A.V., Mikhailov I.G., Kashina L.V., Surin T.N., Plokhikh N.A., Tsin D.F. (2017) State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 200 000. South Urals Series. Sheet N-40-XXIV (explanatory note). Moscow, Moscow filial FGBU VSEGEI (*Moscow Branch of VSEGEI*), 2017. 127 p. (in Russian)

Penrose R.A. (1893) A Pleistocene manganese deposit near Golconda, Nevada. *Journal of Geology*, 1(3), 275–282.

Pokrovsky P.V. (1961) Stolzite (to mineralogy of Urals tungstates). *Trudy gorno-geologicheskogo instituta, vyp. 56. Mineralogichesky sbornik № 3 (Proceedings of the Mining and Geological Institut*e, issue 56. *Mineralogical collection no. 3*), 53–60. (in Russian)

Rogov D.A., Belogub E.V., Novoselov K.A., Rassomakhin M.A., Irmakov R.R., Chugaev A.E. (2023) Mineral forms of tungsten at the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe deposits (South Urals). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 9(2), 41–59. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2023-9-2-4 (in Russian)

Sahama T.G. (1981) The secondary tungsten minerals, a review. *Mineralogical Record*, 12, 81–87.

Sidorova N.V., Korotaeva N.N., Spiridonov E.M., Khanin D.A. (2022) Stolzite and wulfenite in the oxidation zone of the Novoburannoe (Gumbeyskoe) scheelite deposit (South Urals). *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obschestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society*) 151(6), 58–70. https://doi.org/10.31857/S0869605522060053 (in Russian)

Smirnov S.S. (1951) Oxidation zone of sulfide deposits. Leningrad, AN SSSR, 335 p. (in Russian)

Smolin A.P. (1929) Gumbeyka tungsten deposits. Preliminary report on the exploration works of 1927. *Materialy Ural'skogo otdeleniya Geologicheskogo komiteta (Materials of the Uralian Branch of the Geological Committee)*, 1, 27–56. (in Russian)

Sohrin Y., Matsui M., Nakayama E. (1999) Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63, 3457–3466. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00273-2

Song Yu., Chen X., Zhao Zh., Zhang J., He L. (2016) Theoretical basis for separation of W and Mo with manganese dioxide: a speciation-based approch. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47B, 675. https://doi.org/10.1007/s11663-015-0516-6.

Spiridonov E.M., Baksheev I.A., Kurulenko R.S., Seredkin M.V., Prokofiev V.Yu., Ustinov V.I., Filimonov S.V. (1998) Gumbeites of the Urals and associated ore mineralization, formation conditions. *Geologiya rudnyh mestorozhdeniy* (*Geology of Ore Deposits*), 40(2), 171–190. (in Russian)

Takematsu N., Sato Y., Okabe S., Usui A. (1990) Uptake of selenium and other oxyanionic elements in marine ferromanganese concretions of different origins. *Marine Chemistry,* 31, 271–283. https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90042-B

Tarassov M., Tarassova E. (2018) Structural and chemical evolution of mineral forms of tungsten in the

oxidation zone of the Grantcharitza deposit (Western Rhodopes, Bulgaria). *Bulgarian Chemical Communications*, 50, 270–280.

Tarassov M., Tarassova E., Mihailova B., Konstantinov L. (2002) Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. *European Journal of Mineralogy*, 14(5), 977–986. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0977

Volfson F.I., Druzhinin A.V. (1982) *Main types of ore deposits*. Moscow, Nedra, 392 p. (in Russian)

Willden R. (1964) Geology and mineral deposits of Humboldt County, Nevada. *Nevada Bureau of Mines and Geology Bulletin*, 59, 154 p.

X-ray diffraction of main types of rock-forming minerals (1983) Leningrad, Nedra, 360 p. (in Russian)

Yakhontova L.A., Grudev A.P. (1987) *Mineralogy of oxidized ores: a guide-book*. Moscow, Nedra, 198 p. (in Russian)

Zhang Y., Gao J.-F., Ma D., Pan J. (2018) The role of hydrothermal alteration in Tungsten mineralization at the Dahutang tungsten deposit, South China. *Ore Geology Reviews,* 95, 1008–1027. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.006

Zoloev K.K., Levin V.Ya., Mormil S.I., Shardakova G.Yu. (2004) *Minerageny and deposits of rare metals, molybdenum, tungsten of the Urals*. Yekaterinburg, MPR RF, GUPR po Sverdlovskoy oblasti, IGG UrO RAN, OAO UGSE, 336 p. (In Russian)

Информация об авторах

Белогуб Елена Витальевна – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; belogub@mineralogy.ru

Мосейчук Валерий Михайлович – главный геолог, ООО НТПП «Геопоиск», г. Челябинск, Россия;

Новоселов Константин Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; const31@yandex.ru

Лонщакова Галина Федоровна – инженер, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; belogub@mineralogy.ru

Блинов Иван Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия, ivan_a_blinov@mail.ru

Information about the authors

Elena V. Belogub – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Key Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; belogub@mineralogy.ru

Moseychuk – Chief Geologist, LLC NTPP Geopoisk, Chelyabinsk, Russia;

Konstantin A. Novoselov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Leading Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; const31@yandex.ru

Galina F. Lonshchakova – Engineer, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; belogub@mineralogy.ru

Ivan A. Blinov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia, ivan_a_blinov@mail.ru

ГЕОАРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ / GEOARCHEOLOGICAL MINERALOGY

УДК 549.0+669.181.28(470.5) https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-3-3

МИНЕРАЛОГИЯ МЕДНЫХ ШЛАКОВ ПЕТРОПАВЛОВСКОГО ЗАВОДА (СЕВЕРОУРАЛЬСК, СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Ю.В. Ерохин[1], М.В. Цыганко[2], В.В. Хиллер[1], П.Б. Ширяев[1], Н.Н. Фаррахова[1]

[1]Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, д. 15, Екатеринбург, 620110 Россия; erokhin-yu@yandex.ru

[2]Минералогический музей «Штуфной кабинет», ул. Ватутина, д. 17а, Североуральск, Свердловская обл., 624480 Россия; zigankom@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11.06.2025 г., после доработки 08.07.2025 г., принята к печати 24.07.2025 г.

Аннотация. Объектом настоящего изучения стали медные шлаки Петропавловского завода, действовавшего с 1760 по 1822 гг. на территории одноименного поселка, впоследствии ставшего современным г. Североуральском (Свердловская область). Вещественный состав исследованных образцов изучен методами сканирующей электронной микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгеноспектрального анализа. Шлаки сложены фаялит-геденбергитовым агрегатом с присутствием искорита, магнетита, стекла, металлической меди, борнита, дигенита (?), сфалерита и галенита. Вторичная минерализация представлена купритом, брошантитом, баритом и атакамитом. Изученные шлаки образовались в результате выплавки меди из халькопиритовых руд с примесью сфалерита, которые добывались на близлежащих Турьинских рудниках и других мелких рудопроявлениях, расположенных в окрестностях Петропавловского завода.

Ключевые слова: Северный Урал, Петропавловский завод, медные шлаки, минералогия, медь, геденбергит, фаялит, искорит.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области, № 24-27-20061, https://rscf.ru/project/24-27-20061/.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанного с рукописью.

Вклад авторов. Ю.В. Ерохин – разработка концепции, исследование, написание рукописи; М.В. Цыганко – отбор проб, редактирование финального варианта рукописи; В.В. Хиллер – исследование, написание рукописи; П.Б. Ширяев – аналитические работы, редактирование финального варианта рукописи; Н.Н. Фаррахова – аналитические работы. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Ерохин Ю.В., Цыганко М.В., Хиллер В.В., Ширяев П.Б., Фаррахова Н.Н. Минералогия медных шлаков Петропавловского завода (Североуральск, Свердловская область). Минералогия, 2025, 11(3), 37–50. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-3

MINERALOGY OF COPPER SLAGS FROM THE PETROPAVLOVSKY PLANT (SEVEROURALSK, SVERDLOVSK REGION)

Yu.V. Erokhin[1], M.V. Tsyganko[2], V.V. Khiller[1], P.B. Shiryaev[1], N.N. Farrakhova[1]

[1]Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Akademika Vonsovskogo Str., 15, Yekaterinburg, 620110 Russia; erokhin-yu@yandex.ru

[2]Mineralogical Museum «Shtufnoi Kabinet», Vatutina Str., 17a, Severouralsk, Sverdlovsk oblast, 624480 Russia; zigankom@mail.ru

Received 11.06.2025, revised 08.07.2025, accepted 24.07.2025

Abstract. The object of study includes the copper slags of the Petropavlovsk plant, which had been operated since 1760 to 1822 in area of an eponymous settlement, which was further transformed to town of Severouralsk (Sverdlovsk region). The composition of samples was determined using scanning electron microscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray spectral analysis. The slags are composed of fayalite-hedenbergite aggregates with iscorite, magnetite, glass, metallic copper, bornite, digenite (?), sphalerite and galena. Secondary mineralization includes cuprite, brochantite, barite and atacamite. The slags are a result of smelting of sphalerite-bearing chalcopyrite ores, which were extracted at the nearby Tur'ya mines and other small ore occurrences located in the vicinity of the Petropavlovsk plant.

Key words: North Urals, Petropavlovsk plant, copper slag, mineralogy, copper, hedenbergite, fayalite, iscorite.

Funding. The study was supported by the Russian Science Foundation and the Government of the Sverdlovsk region, grant no. 24-27-20061, https://rscf.ru/project/24-27-20061/.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. Yu.V. Erokhin – concept development, research, manuscript writing; M.V. Tsyganko – sample selection, editing the final version of the manuscript; V.V. Khiller – research, manuscript writing; P.B. Shiryaev – analytical work, editing the final version of the manuscript; N.N. Farrakhova – analytical work. All authors approved the final version of the article before publication.

For citation: Erokhin Yu.V., Tsyganko M.V., Khiller V.V., Shiryaev P.B., Farrakhova N.N. Mineralogy of copper slags from the Petropavlovsky plant (Severouralsk, Sverdlovsk region). Mineralogy, 2025, 11(3), 37–50. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-3

ВВЕДЕНИЕ

Исследование медных шлаков является актуальной задачей как с точки зрения экологии, так и для возможного промышленного использования, т. к. многие из них представляют собой потенциальную руду. Переплавка медно-сульфидных руд для получения черновой меди всегда дает большой объем металлургического шлака. На современных медеплавильных предприятиях мира выход шлака в зависимости от технологий составляет от 2 до 5 т на тонну получаемой черновой меди (Sanchez, Sudbury, 2013). На сегодняшний день по всему миру накопились огромные объемы медных шлаков, в том числе и в Уральском регионе, который несколько столетий являлся одним из главных металлургических центров России.

Изучением минералогии или вещественного состава медных шлаков занимаются многие исследователи. В первую очередь, изучаются отходы современных действующих медеплавильных предприятий, т. к. они являются центром экологических проблем и на них накоплены гигантские объемы шлака и кроме меди, содержат и другие металлы, в том числе и благородные (Сабанова, Орехова, 2017; Lohmeier et al., 2021; Nasab et al., 2022; Сайитов и др., 2024). Получаемые в результате этих исследований данные позволяют заниматься вторичной переработкой отвалов шлака и снижать экологическую нагрузку на окружающую среду. При этом надо отметить, что старинные медные заводы в настоящее время редко попадают в зону внимания исследователей. Дело в том, что с такими заводами не связаны какие-либо значимые объемы шлакоотвалов, а значит, нет ярко выраженных экологических проблем и перспектив их вторичной переработки. Старинные и древние лежалые отвалы шлаков исследуют либо с целью археологических изысканий (Artemyev et al., 2018), либо ради интересных и уникальных минералогических находок. Например, в последнее время активно изучаются античные шлаки Лавриона (Аттика, Греция), где установлено богатое минеральное разнообразие в виде галоидов, арсенатов и сульфатов свинца, меди, железа, цинка и серебра (Pekov et al., 2011).

В настоящей работе мы приводим результаты изучения медных шлаков Петропавловского завода, который был основан М.М. Походяшиным и около 30 лет был фамильным предприятием купеческого рода Походяшиных, известных заводчиков Российской империи и крупнейших поставщиков российской меди второй половины XVIII века. Цель исследования – изучение минералогии медных шлаков Петропавловского завода для оценки их возможного использования в дальнейшем металлургическом переделе.

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ПЕТРОПАВЛОВСКОГО ЗАВОДА

В 1752–1754 гг. верхотурский рудознатец Григорий Никифорович Посников обнаружил в районе будущего Петропавловского завода залежи медных и железных руд. Этим заинтересовался верхотурский купец Максим Михайлович Походяшин, один из богатейших людей того времени, наживший огромнейшее состояние на винокурении, винных откупах и подрядах. Он выкупил у Г.Н. Посникова право на разработку найденных руд и уже 3 декабря 1757 г. подал прошение в Берг-коллегию о строительстве чугуноплавильного и железоделательного завода, которое было удовлетворено. Из-за полного отсутствия дорог и нехватки рабочих рук строительство затянулось. К заводу были приписаны 4200 крестьян Чердынского уезда Пермской губернии, которым приходилось добираться до завода около 300 км. В 1760 г. у М.М. Походяшиным были найдены богатые залежи в Турьинских медных рудниках, и в этом же году на р. Колонга недалеко от ее впадения в р. Вагран стал действовать Петропавловский завод с домной и одним молотом (Алексеев, 2001; Аверина, 2015), названный в честь святых апостолов Петра и Павла (Сысуев, 2019).

При этом оказалось, что р. Колонга дает недостаточно воды и половину года домна с молотом простаивали. По этой причине на заводе срочно стали запускать медеплавильное производство и уже к 1 мая 1761 г. было построено шесть печей. В 1764 г. на завод прибыло 3520 ссыльных крестьян, что существенно улучшило ситуацию с рабочими руками. Для облегчения перемещения крестьян Чердынского уезда оттуда до Петропавловского завода была построена дорога длиной более 150 км через Уральский хребет. В 1764 г. на предприятии выплавили одну тыс. пудов меди, в 1765 г. – 3.9 тыс. пудов меди, поэтому в 1767 г. действовало уже девять медеплавильных печей, а в 1768 г. – 14 печей. В 1766 г. в пяти верстах от завода была устроена вспомогательная плотина, что упростило работу чугуноплавительного и железоделательного производства. В 1766 г. на заводе действовали домна, два молота, 12 горнов и 15 медеплавильных печей (Алексеев, 2001; Сысуев, 2019).

В 1766 г. медной руды, поступающей с Турьинских рудников, стало так много, что Петропавловский завод уже не мог ее полностью переработать, поэтому в 1770 г. близ рудников был построен еще один медный завод – Богословский (ныне г. Карпинск). С 1771 г. Петропавловский завод, имевший домну, три молота, 11 горнов и 14 медеплавильных печей уже работал на избыточной руде Турьинских рудников, т. е. на той, которую не успевал переработать Богословский завод. Основание нового предприятия снова обострило ситуацию с работоспособным населением, и для решения этой проблемы М.М. Походяшин переселил сюда часть крепостных крестьян с купленного им Пожевского завода (Алексеев, 2001), ныне пос. Пожва в Пермском крае.

В 1781 г. М.М. Походяшин умер и наследниками Петропавловского завода стали два его сына – Николай и Григорий. Предприятие в это время занималось, в основном, выплавкой меди, а домна работала временами и простаивала в отдельные годы (1780–1783, 1785, 1787–1789 гг.). Со временем братья Походяшины впали в немилость у императрицы Екатерины II и их принудительно (за 2.5 млн рублей) заставили продать Петропавловский и Богословский заводы, а также всю окружающую инфраструктуру. В 1791 г. Петропавловский завод перешел в собственность Государственного ассигнационного банка, а в 1797 г. он был передан в казну. С этого времени производство чугуна и железа было полностью прекращено. В 1797 г. на Петропавловском заводе работала каменная фабрика с 18 медеплавильными печами. В 1794 г. было произведено 11.2 тыс. пудов меди, в 1798 г. – 14.3 тыс. пудов, а в 1800 г. – 16.4 тыс. пудов металла. В начале XIX в. завод столкнулся с проблемой истощения медных рудников, в результате чего понизился объем производства: в 1801–1810 гг. выплавлено 86.8 тыс. пудов меди, а в 1811–1820 гг. – 55.8 тыс. пудов металла. Производство меди становилось все менее рентабельным, т. к. происходил рост затрат и опять возникла нехватка рабочих рук в связи с трудными условиями проживания в северном крае. В 1818 г. правительство направило на Богословский и Петропавловский заводы 1000 рекрутов, из которых в течение года умерло 800 душ. В этой ситуации казна стала перемещать производство меди на Богословский завод, постепенно сокращая выплавку металла на Петропавловском предприятии. В 1821–1822 гг. на Петропавловском заводе было произведено 9.7 тыс. пудов меди, а затем предприятие было остановлено (Алексеев, 2001; Аверина, 2015; Сысуев, 2019).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Шлаки (12 образцов) отобраны одним из авторов статьи в июле 2024 г. у основания церкви Петра и Павла, которая расположена на южной окраине г. Североуральска на левом берегу р. Колонги (рис. 1). Церковь является символом города и была заложена в 1767 г., а достроена только в 1798 г. после передачи завода из семьи Походяшиных в царскую казну. Шлаки обнаружены с южной стороны церкви (GPS координаты: 60°14′42.9″ с.ш., 59°94′15.6″ в.д.), где они отсыпаны на речную террасу (рис. 2а, 2б). По всей видимости, шлаки использовались для выравнивания площадки под застройку церкви, и в целом они встречаются везде в окрестностях бывшего завода. Из отобранных шлаков выделено пять типовых образцов для изучения минерального и микроэлементного состава.

Химический состав минералов и фотографии в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA LMS, S6123 с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитик Н.Н. Фаррахова). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из образцов. Состав минералов пересчитывался на кристаллохимические формулы с применением катионного метода.

Петрогенные компоненты 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 (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитик Л.А. Татаринова). Потери при прокаливании установлены методом мокрой химии. Из-за высокого содержания железа в пробе определение отношения окисной и закисной формы железа не проводилось. Микроэлементный состав шлака был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7700X (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс, аналитик К.А. Филлипова).

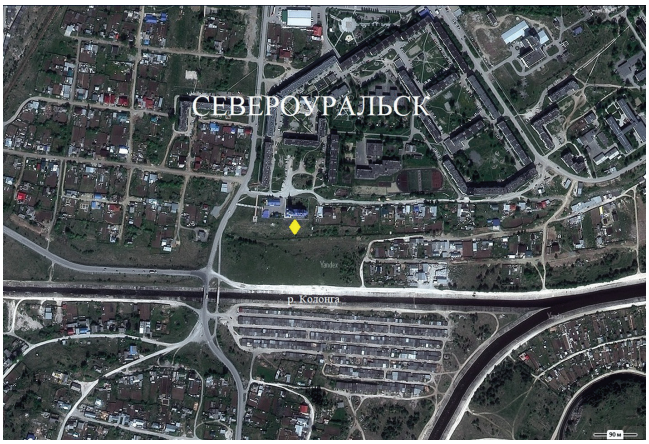


Рис. 1. Фрагмент Яндекс.Карты южной окраины г. Североуральска с местом отбора шлака (желтый ромб).

Fig. 1. Fragment of the Yandex.Map of the southern outskirts of Severouralsk with a sampling place (yellow rhomb).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Шлаки имеют черную окраску с зеленоватыми налетами вторичных минералов (рис. 2в, г). Среди шлаков часто встречаются капли, всплески и проволочки меди, поверхность которой также покрыта медной зеленью. Шлаки сложены пироксен-оливиновым агрегатом с присутствием искорита, магнетита, стекла, металлической меди, борнита, высокомедистого сульфида, сфалерита и галенита (рис. 3). Химический и микроэлементный состав шлака представлен в таблице 1. Присутствие потерь при прокаливании указывает на небольшие вторичные изменения породы.

Пироксен является главным минералом шлаков: его содержание достигает 60–65 об. %. Он слагает основную матрицу породы в виде агрегата коротко- и длиннопризматических индивидов размером до 5 мм в длину (рис. 3–6). В интерстициях между крупными индивидами встречаются мелкие зерна пироксена. Минерал практически не содержит включений, изредка отмечается вкрапленность сульфидов и меди. По химическому составу пироксен соответствует геденбергиту (табл. 2). В крупных индивидах проявлена резкая химическая зональность. Так, центральная часть зерен представлена геденбергитом с избыточным содержанием Ca (содержание минала волластонита достигает 16 %) и примесями Mg (до 1.6 мас. % MgO), Mn (до 0.8 мас. % MnO) и Al (до 0.7 мас. % Al_2O_3). В краевой части индивидов отмечается Ca-дефицитный геденбергит с содержанием Al_2O_3 (до 5.6 мас. %),

Рис. 2. Место отбора шлака: а – церковь Петра и Павла (г. Североуральск) с отсыпками черного шлака у основания здания; б – отсыпка шлака на склоне террасы; в, г – макрофото образов шлака.

Фото М.В. Цыганко, 2025.

Fig. 2. Slag sampling place: a – Peter and Paul Church (Severouralsk) with black slag talus at the basement; б – slag talus on the slope of the terrace; в, г – macroimages of slag samples.

Photo by M.V. Tsyganko, 2025.

MgO (до 1.4 мас. %), MnO (до 0.5 мас. %) и TiO_2 (до 0.3 мас. %). Мелкие индивиды пироксена из интерстиций по составу практически полностью соответствуют геденбергиту из краевых частей крупных зерен, но в них фиксируется Na_2O (до 0.3 мас. %). В целом, геденбергит в медных шлаках уральских заводов, особенно царского периода, встречается часто. Ранее он описывался в шлаках Благодатного медеплавильного и Сысертского железоделательного заводов (Ерохин и др., 2021а, 2023).

Оливин является второстепенным минералом в шлаке, он слагает скелетные кристаллы размером до 100 мкм (рис. 3–7) в интерстициях между индивидами геденбергита. Зоны распространения оливина, покрытые сплошной сеткой скелетного агрегата, могут достигать 500 мкм. Скелетные кристаллы отвечают химическому составу фаялита (табл. 3, ан. 1–4). Оливин содержит ZnO (до 1.2 мас. %), CuO (до 1.1 мас. %), MgO (до 1.1 мас. %) и MnO (до 0.6 мас. %), но главным отличием является высокое содержание CaO (6.2–8.6 мас. %), т. е. от 11 до 15 % минала кальциооливина. Интересно, что максимальное содержание кальция проявляется в краевых зонах скелетных кристаллов оливина на границе с кирштейнитом. В целом, природный оливин обычно содержат не более 1–2 % CaO (Simkin,

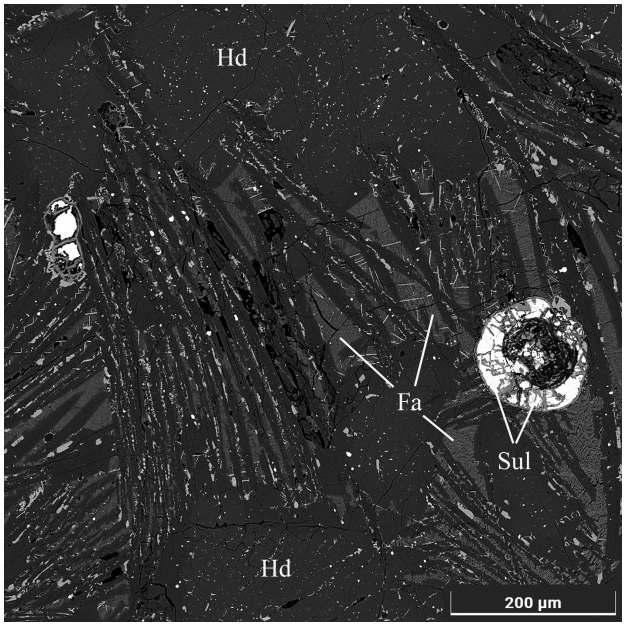


Рис. 3. Медный шлак Петропавловского завода, сложенный агрегатом пироксена и оливина с вкраплениями сульфидов.

Здесь и далее, Fa – фаялит, Hd – геденбергит, Sul – сульфиды; BSE фото.

Fig. 3. Copper slag of the Petropavlovsk plant composed of pyroxene and olivine aggregate with inclusions of sulfides.

Hereinafter, Fa – fayalite, Hd – hedenbergite, Sul – sulfides; BSE images.

Таблица 1

Table 1

Химический состав шлака Петропавловского завода

Chemical composition of slag of the Petropavlovsk plant

Оксиды	мас. %	Элементы-примеси, г/т					
SiO_2	36.90	Li	9.36	Zr	53.90	Eu	0.81
TiO_2	0.20	Be	1.19	Nb	1.87	Gd	2.40
Al_2O_3	3.89	B	12.60	Ag	0.30	Tb	0.36
$FeO_{общ}$	39.68	Sc	8.48	Mo	4.70	Dy	2.08
MnO	0.64	Ti	1803.00	Cd	0.22	Ho	0.48
MgO	0.81	V	114.00	In	0.83	Er	1.34
CaO	15.33	Cr	40.20	Sn	2.85	Tm	0.19
CuO	0.84	Co	102.0	Sb	43.40	Yb	1.29
Na_2O	0.57	Ni	<0.100	Te	<0.30	Lu	0.19
K_2O	0.23	Zn	2099.00	Cs	0.43	Hf	1.63
SO_3	0.78	Ga	7.99	Ba	303.00	Ta	0.66
ППП	0.92	As	478.00	La	13.90	W	27.60
		Se	<2.35	Ce	20.50	Pb	63.40
		Rb	8.70	Pr	2.70	Bi	0.27
		Sr	177.00	Nd	12.80	Th	1.95
		Y	17.80	Sm	2.37	U	1.80

Примечание. ППП – потери при прокаливании.
Note. ППП – loss on ignition.

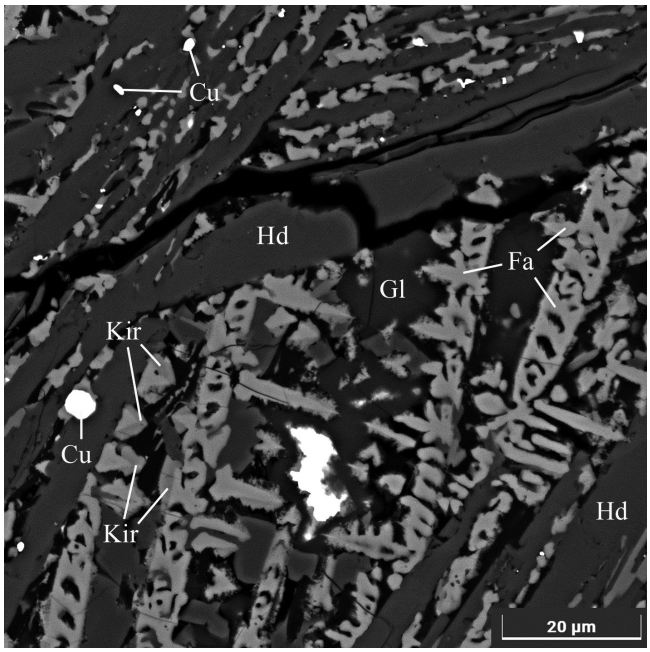


Рис. 4. Скелетный агрегат фаялита с геденбергитом, кирштейнитом (Kir), самородной медью (Cu) и стеклом (Gl) в медном шлаке.

Fig. 4. Skeletal aggregate of fayalite with hedenbergite, kirsteinite (Kir), native copper (Cu) and glass (Gl) in copper slag.

Smith, 1970), хотя в клинкерах и паралавах встречается фаялит с содержанием CaO до 5.6 мас. % (Савина и др., 2020). В шлаках встречаются еще более обогащенные кальцием фаялиты. Так, в шлаках свинцового производства был обнаружен фаялит с содержанием CaO 8.8 мас. % (Ettler et al., 2009), а в медных шлаках близ пос. Уралец (окрестности г. Нижнего Тагила) установлен оливин с содержанием CaO 9.0 мас. % (Ерохин и др., 2021б). В обоих случаях с высококальциевым фаялитом в парагенезисе всегда находился кирштейнит.

Кирштейнит образует мелкие короткопризматические индивиды в стекле или каймы на скелетных кристаллах фаялита, т. е. он образовался позднее оливина. Размер индивидов не превышает 10 мкм в длину (рис. 4). Они заметно отличаются в BSE-режиме от более светлого фаялита. Их количество составляет около 10 об. % от всей массы скелетного агрегата фаялита. По составу (табл. 3, ан. 5–7) минерал близок к эталонному кирштейниту. Он содержит небольшие количества ZnO (до 1.3 мас. %), MnO (до 0.8 мас. %) и MgO (до 0.3 мас. %). Кирштейнит является обычным минералом железоделательных/сталелитейных современных и древних шлаков (Qian et al., 2002; Eekelers et al., 2016), а также некоторых шлаков медного и свинцового производства (Ettler et al., 2009; Ерохин и др., 2021б).

Таблица 2

Table 2

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

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

№ ан.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	Эмпирические формулы, $\Sigma_{катионов} = 4$
1ц	48.56	–	0.66	21.48	0.76	1.59	26.95	–	$Ca_{1.00}(Fe_{0.72}Ca_{0.16}Mg_{0.10}Mn_{0.03})_{1.01}[(Si_{1.96}Al_{0.03})_{1.99}O_6]$
1кр	43.26	0.32	5.64	26.32	0.46	1.52	22.48	–	$(Ca_{0.98}Fe_{0.02})_{1.00}(Fe_{0.87}Mg_{0.09}Mn_{0.02}Ti_{0.01})_{0.99}[(Si_{1.75}Al_{0.26})_{2.01}O_6]$
2ц	48.78	–	0.32	22.68	0.71	1.43	26.08	–	$Ca_{1.00}(Fe_{0.77}Ca_{0.13}Mg_{0.08}Mn_{0.02})_{1.00}[(Si_{1.98}Al_{0.02})_{2.00}O_6]$
2кр	43.54	0.31	4.78	27.28	0.35	1.41	22.33	–	$(Ca_{0.97}Fe_{0.03})_{1.00}(Fe_{0.89}Mg_{0.09}Mn_{0.01}Ti_{0.01})_{1.00}[(Si_{1.77}Al_{0.23})_{2.00}O_6]$
3	43.74	0.19	4.33	27.68	0.42	1.24	22.13	0.27	$(Ca_{0.96}Na_{0.02}Fe_{0.02})_{1.00}(Fe_{0.92}Mg_{0.07}Mn_{0.01}Ti_{0.01})_{1.01}[(Si_{1.78}Al_{0.21})_{1.99}O_6]$
4	43.70	0.31	4.36	28.06	0.54	1.12	21.62	0.29	$(Ca_{0.94}Fe_{0.04}Na_{0.02})_{1.00}(Fe_{0.91}Mg_{0.07}Mn_{0.02}Ti_{0.01})_{1.01}[(Si_{1.78}Al_{0.21})_{1.99}O_6]$

Примечание. Здесь и далее в таблицах, сумма анализов равна 100 мас. %. Анализы 1, 2 – крупные индивиды пироксена, 3, 4 – небольшие индивиды среди стекла; ц – центр зерна, кр – краевая часть.

Note. Hereinafter in Tables, the analytical total is 100 wt. %. Analyses 1, 2 – large pyroxene individuals, 3, 4 – small individuals in glass; ц – grain center, кр – margin.

Искорит – химическое соединение с формулой $Fe_2^{3+}Fe_5^{2+}SiO_{10}$, которое найдено только в шлаках железного производства, считается техногенным (Smuts et al., 1969; Rose et al., 1990) и не имеет статуса минерала, утвержденного Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (https://cnmnc.units.it/files/IMA_Master_List_(2024-09)-1.pdf). В последнее время его встречали и в продуктах плавления свинцово-серебряных руд (Ströbele et al., 2010). В изученных шкалах фаза образует длиннопризматические и игольчатые индивиды размером до 100 мкм по удлинению и встречается в интерстициях кристаллов геденбергита и среди скелетного агрегата фаялита (рис. 5). В ассоциации с пироксеном морфология искорита призматическая, а с оливином – игольчатая, возможно, пластинчатая. В матрице фаялита иголки часто образуют ориентированный агрегат. Химический состав соединения однородный (табл. 4, ан. 1–3) и хорошо соответствует формуле $Fe_2^{3+}Fe_5^{2+}SiO_{10}$.

Магнетит является второстепенным минералом и встречается в интерстициях индивидов пироксена (рис. 5). Он образует изометричные идиоморфные кристаллы, а также их вытянутые сростки размером до 50 мкм. Не содержит включений и не имеет зональности. Химический состав минерала приведен в таблице 4 (ан. 4–6), он хорошо пересчитывается на формулу магнетита. Минерал содержит высокие концентрации Al_2O_3 (до 7.9 мас. %), что дает 17 % минала герцинита. Магнетит в медеплавильных шлаках является обычным минералом (Береговский, Кистяковский, 1971), в том числе и для медных заводов царского периода (Ерохин и др., 2021а, 2023).

Стекло присутствует в интерстициях между индивидами геденбергита во всей матрице шлака. Оно образует однородные и чистые от включений участки размером до 20–25 мкм. Химический состав стекла приведен в таблице 5. По соотношению кремнезема к щелочам стекло на диаграмме TAS для вулканитов попадает в поле ультраосновных пород, а точнее в область щелочных фоидитов на границе с щелочными базальтами. Высокощелочной состав стекла объясняется тем, что в те времена при плавке сульфидов добавляли морскую соль или так называемый «цыренный песок» (Геннин, 2022).

Сульфиды Cu и Fe рассеяны во всей матрице шлака, образуя мелкие и крупные сферулы размером до 1 см в диаметре. Почти все сферулы состоят из двух сульфидных фаз и содержат структуры

Таблица 3

Состав фаялита (1–4) и кирштейнита (5–7) в шлаках Петропавловского завода (мас. %)

Table 3

Composition of fayalite (1–4) and kirschsteinite (5–7) from slags of the Petropavlovsk plant (wt. %)

№ ан.	SiO_2	FeO	MnO	ZnO	CuO	MgO	CaO	Эмпирические формулы, $\Sigma_{катионов} = 3$
1	30.64	57.39	0.63	0.65	1.13	1.00	8.56	$(Fe_{1.57}Ca_{0.30}Mg_{0.05}Cu_{0.03}Zn_{0.02}Mn_{0.02})_{1.99}[Si_{1.01}O_4]$
2	30.45	58.58	0.60	0.92	0.49	1.04	7.92	$(Fe_{1.61}Ca_{0.28}Mg_{0.05}Zn_{0.02}Mn_{0.02}Cu_{0.01})_{2.00}[Si_{1.00}O_4]$
3	30.28	59.56	0.40	1.17	0.56	1.01	7.02	$(Fe_{1.65}Ca_{0.25}Mg_{0.05}Zn_{0.03}Mn_{0.01}Cu_{0.01})_{2.00}[Si_{1.00}O_4]$
4	30.18	59.79	0.51	1.13	1.09	1.06	6.24	$(Fe_{1.66}Ca_{0.22}Mg_{0.05}Zn_{0.03}Cu_{0.03}Mn_{0.01})_{2.00}[Si_{1.00}O_4]$
5	32.04	37.07	0.73	0.77	–	0.26	29.13	$(Ca_{0.98}Fe_{0.02})_{1.00}(Fe_{0.95}Zn_{0.02}Mn_{0.02}Mg_{0.01})_{1.00}[Si_{1.00}O_4]$
6	31.99	36.05	0.67	1.12	–	0.33	29.84	$Ca_{1.00}(Fe_{0.94}Zn_{0.03}Mn_{0.02}Mg_{0.01})_{1.00}[Si_{1.00}O_4]$
7	31.88	36.95	0.83	1.25	–	0.31	28.78	$(Ca_{0.97}Fe_{0.03})_{1.00}(Fe_{0.94}Zn_{0.03}Mn_{0.02}Mg_{0.01})_{1.00}[Si_{1.00}O_4]$

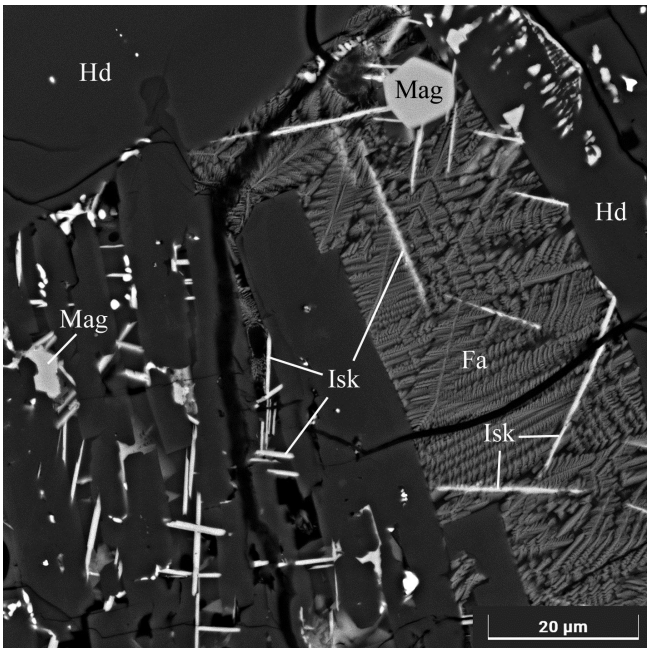


Рис. 5. Магнетит (Mgt) и искорит (Isk) среди фаялита и геденбергита в медном шлаке.

Fig. 5. Magnetite (Mgt) and iscorite (Isk) in fayalite and hedenbergite aggregate in the copper slag.

распада, хорошо видимые в BSE режиме (рис. 6, 7). Основная матрица сферул, темный в BSE режиме сульфид, имеет более железистый состав и соответствует борниту (табл. 6, ан. 1–3). Ориентированные ламели размером до 50 мкм в матрице борнита отличаются светлой окраской в BSE режиме и по составу хорошо пересчитываются на формулу дигенита Cu_9S_5 (табл. 6, ан. 4–6). К сожалению, размеры минерала не позволяют провести детальные оптические или рентгеноструктурные исследования, поэтому диагностика дигенита носит предположительный характер. Борнит является типичным сульфидным минералом в древних и современных медных шлаках (Wenk et al., 2019; Nasab et al., 2022). Дигенит встречается значительно реже (Ерохин и др., 2025), т. к. в медных шлаках чаще находят близкий ему по составу высокотемпературный халькозин (Artemyev, Ankushev, 2019; Nasab et al., 2022), но при этом его обнаружили и в отходах никелевого производства (Kierczak et al., 2009).

Сфалерит встречается в виде изометричных и слабо вытянутых включений размером до 10 мкм в матрице медно-железистых сульфидов на границе со сферулами меди (рис. 7). Сфалерит в изученных шлаках сильножелезистый с содержанием Fe до 22 мас. % (табл. 6, ан. 7, 8). Он также содержит примесь Cu до 3.8 мас. %.

Галенит встречается в виде изометричных включений размером до 5 мкм в матрице медно-железистых сульфидов. Зерна мелкие и хаотично рассеяны в сульфидах. Небольшие примеси меди и железа в минерале, скорее всего, являются влиянием вмещающих сульфидов Cu и Fe (табл. 6, ан. 9, 10). И сфалерит, и галенит являются типичными сульфидными минералами современных медных шлаков, которые образуются в результате переплавки полиметаллических колчеданных руд (Nasab et al., 2022; Сайитов и др., 2024).

Самородная медь обычно встречается в виде мелких округлых выделений размером до 50 мкм. Нередки находки в шлаках более крупных выделений меди до 5–7 см. Обычно металл образует включения в сферулах сульфидов Cu и Fe (рис. 7). В химическом составе самородной меди отмечаются только Fe (до 4.8 мас. %, обычно 2.8–3.4 мас. %) и Sb (1.2–3.1 мас. %). В некоторых образцах вместо Sb фиксируется As (в 0.5–2.1 мас. %). Интересно, что подобные примеси были установлены нами в

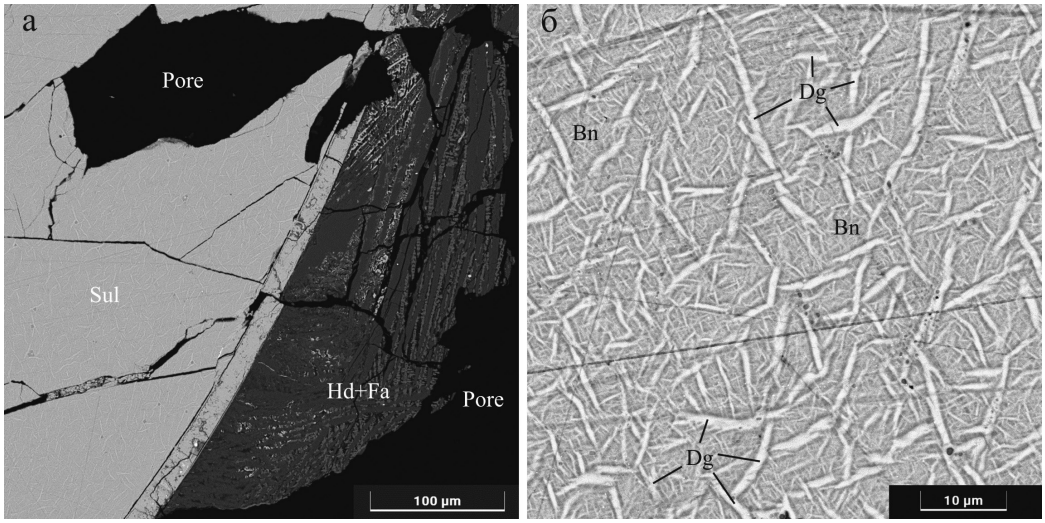


Рис. 6. Сульфиды в медном шлаке: а – контакт сульфидной сферулы с агрегатом пироксена и фаялита; б – увеличенный фрагмент матрицы сульфида.

Здесь и далее, Bn – борнит, Dg – дигенит, Pore – пустота.

Fig. 6. Sulfides in copper slag: a – contact of the sulfide spherule with pyroxene–fayalite aggregate; б – enlarged fragment of the sulfide matrix.

Hereinafter, Bn – bornite, Dg – digenite, Pore – void.

черновой меди Николае-Павдинского завода, который также принадлежал семье Походяшиных и располагался в черте современного поселка Павда (он находится значительно южнее г. Североуральска).

Из вторичных минералов в медном шлаке установлены куприт (корки на самородной меди), брошантит (скопления и пленки на сферулах сульфидов), атакамит (радиально-лучистые агрегаты в пустотах) и барит (мелкие скопления в ассоциации с брошантитом). Последний минерал свидетельствует о том, что в шлаках разлагаются не только сульфиды, но и алюмосиликатная часть (в первую очередь, стекло).

Оценить количество шлаков, оставшихся в результате работы Петропавловского завода, не представляется возможным. На данный момент видно, что на месте бывшего предприятия шлакоотвала нет, остаются только его небольшие фрагменты. Видимо за 200 лет прошедшие с момента остановки завода шлакоотвал был израсходован на нужды городского хозяйства (отсыпка дорог, ям, фундаментов и т. д.) или вывезен куда-то.

В целом, результаты химического, микроэлементного и минерального состава шлаков Петропавловского завода позволяют отнести их к шлакам медеплавильного производства, который

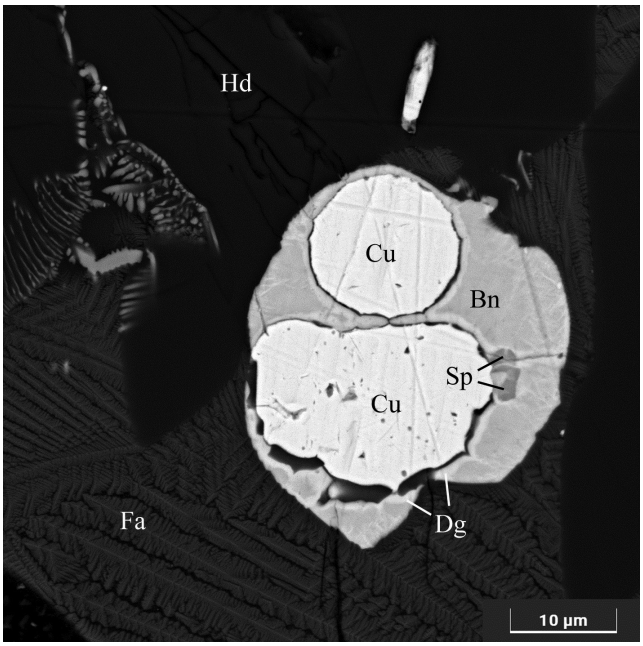


Рис. 7. Самородная медь в оторочке борнита, сфалерита (Sp) и дигенита в агрегате фаялита и геденбергита в медном шлаке.

Fig. 7. Native copper (Cu) rimmed by bornite, sphalerite (Sp) and digenite in the fayalite–hedenbergite aggregate of the copper slag.

Таблица 4

Table 4

Состав искорита (1–3) и магнетита (4–6) в шлаках Петропавловского завода (мас. %)

Composition of iscorite (1–3) and magnetite (4–6) in slags of the Petropavlovsk plant (wt. %)

№ ан.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	V_2O_3	Fe_2O_3*	FeO	MnO	ZnO	CaO	Эмпирические формулы, $\Sigma_{катионов}$ = 8 (искорит) и 3 (магнетит)
1	10.16	0.14	1.94	–	24.78	60.15	0.88	1.64	0.31	$(Fe^{3+}_{1.78}Al_{0.22})_{2.00}(Fe_{4.80}Zn_{0.12}Mn_{0.07}Ca_{0.03})_{5.02}(Si_{0.97}Ti_{0.01})_{0.98}O_{10}$
2	10.82	0.05	2.09	–	24.66	58.77	1.42	1.94	0.25	$(Fe^{3+}_{1.77}Al_{0.23})_{2.00}(Fe_{4.68}Zn_{0.14}Mn_{0.12}Ca_{0.03})_{4.97}Si_{1.03}O_{10}$
3	10.37	0.16	1.74	–	25.11	59.74	1.09	1.51	0.28	$(Fe^{3+}_{1.80}Al_{0.20})_{2.00}(Fe_{4.77}Zn_{0.11}Mn_{0.09}Ca_{0.03})_{5.00}(Si_{0.99}Ti_{0.01})_{1.00}O_{10}$
4	0.43	2.15	6.02	0.50	58.59	31.53	–	0.78	–	$(Fe_{0.98}Zn_{0.02})_{1.00}(Fe^{3+}_{1.64}Al_{0.26}Ti_{0.06}V_{0.02}Si_{0.02})_{2.00}O_4$
5	0.38	2.16	7.06	0.74	57.41	31.58	–	0.67	–	$(Fe_{0.98}Zn_{0.02})_{1.00}(Fe^{3+}_{1.60}Al_{0.31}Ti_{0.06}V_{0.02}Si_{0.01})_{2.00}O_4$
6	0.55	2.53	7.92	0.95	55.79	31.67	–	0.59	–	$(Fe_{0.98}Zn_{0.02})_{1.00}(Fe^{3+}_{1.54}Al_{0.34}Ti_{0.07}V_{0.03}Si_{0.02})_{2.00}O_4$

Примечание. * – рассчитано по стехиометрии.
Note. * – calculated by stoichiometry.

и осуществлялся на этом заводе. Для плавки, по всей видимости, использовались халькопиритовые руды, которые добывались на Турьинских рудниках и были обогащены сфалеритом (Овчинников, 1948). Руды также содержали сурьмянисто-мышьяковые минералы (блеклые руды, стибнит, мышьяк, герсдорфит и др.), характерные для Турьинских рудников (Федоров, Никитин, 1901).

Определенный интерес представляет содержание Ag в изученных шлаках. Оно было установлено в черновой меди Петропавловского завода в Екатеринбургской лаборатории в количестве около 30 грамм в 16.4 кг (7 золотников серебра на пуд меди). Позднее оказалось, что содержание Ag обычно не превышает 2.75 золотника на пуд меди (11.8 гр в 16.4 кг). Один раз две тыс. пудов меди с содержанием Ag в 5 золотников вывезли для очистки на Колывано-Воскресенский медеплавильный завод на Алтае. За исключением данного факта о промышленном извлечении Ag из петропавловской меди ничего неизвестно (Курлаев, 2017). Наши геохимические и минералогические данные показывают полное отсутствие Ag в шлаках. Вероятнее всего, серебро на Турьинских рудниках встречалось редкими «кустами» и богатые скопления были приурочены только к зоне окисления (Федоров, Никитин, 1901). Вполне возможно, что такие серебросодержащие медные руды плавили особыми партиями и отходы этих плавок складировались отдельно от обычных шлаков, поэтому они не попали в нашу выборку.

ВЫВОДЫ

Впервые изучена минералогия медных шлаков Петропавловского завода, который выплавлял медь в период с 1761 по 1822 гг. Установлено, что медные шлаки сложены фаялит-геденбергитовым агрегатом с присутствием искорита, магнетита, стекла, металлической меди, борнита, дигенита (?), сфалерита и галенита. Вторичная минерализация представлена куприитом, брошантитом, баритом и атакамитом. Изученные шлаки образовались в результате переработки халькопиритовых руд с примесью сфалерита, которые добывались на близлежащих Турьинских рудниках и других мелких рудопроявлениях, расположенных в окрестностях современного г. Североуральска.

Таблица 5

Состав стекла в шлаках Петропавловского завода (мас. %)

Table 5

Composition of glass in slags of the Petropavlovsk plant (wt. %)

№ ан.	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	BaO	CaO	Na_2O	K_2O
1	0.30	1.19	41.52	10.14	27.76	0.74	0.77	9.68	3.08	4.82
2	0.53	1.30	42.02	11.68	26.97	0.60	1.47	7.20	3.43	4.80
3	0.37	0.75	41.60	11.15	25.53	0.63	1.20	10.50	3.90	4.37
4	0.35	1.25	42.39	10.34	26.55	0.71	0.93	9.77	3.45	4.26
5	0.42	1.24	41.54	10.20	28.06	0.85	0.67	9.69	3.24	4.09
6	0.27	1.37	41.07	9.89	27.64	0.75	0.73	9.46	3.81	5.01

Таблица 6

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

Table 6

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

№ ан.	Fe	S	Cu	Zn	Pb	Формулы
Борнит						
1	11.65	25.66	62.69	–	–	$Cu_{4.94}Fe_{1.05}S_{4.01}$
2	10.67	25.75	63.58	–	–	$Cu_{5.02}Fe_{0.96}S_{4.02}$
3	11.38	25.49	63.13	–	–	$Cu_{4.99}Fe_{1.02}S_{3.99}$
Дигенит (?)						
4	3.71	21.22	75.07	–	–	$(Cu_{8.66}Fe_{0.49})_{9.15}S_{4.85}$
5	5.01	22.23	72.76	–	–	$(Cu_{8.32}Fe_{0.65})_{8.97}S_{5.03}$
6	5.31	22.28	72.41	–	–	$(Cu_{8.27}Fe_{0.69})_{8.96}S_{5.04}$
Сфалерит						
7	21.97	34.32	3.37	40.34	–	$(Zn_{0.58}Fe_{0.37}Cu_{0.05})_{1.00}S_{1.00}$
8	18.06	34.10	3.77	44.07	–	$(Zn_{0.64}Fe_{0.30}Cu_{0.06})_{1.00}S_{1.00}$
Галенит						
9	1.43	14.27	2.94	–	81.36	$(Pb_{0.86}Cu_{0.10}Fe_{0.06})_{1.02}S_{0.98}$
10	2.06	14.38	3.17	–	80.39	$(Pb_{0.84}Cu_{0.11}Fe_{0.08})_{1.03}S_{0.97}$

Примечание. Формулы сульфидов рассчитаны на общее количество формульных единиц: 10 – борнит, 14 – дигенит (?), 2 – сфалерит и галенит.

Note. Formulas of sulfides are recalculated to atom sums: 10 for bornite, 14 for digenite (?) and 2 for sphalerite and galena.

ЛИТЕРАТУРА

Алексеев В.В. (2001) Металлургические заводы Урала XVII–XX вв. Энциклопедия. Екатеринбург, Академкнига, 536 с.

Аверина Н.Ф. (2015) Пермские книжники. Пермь, Пушка, 304 с.

Береговский В.И., Кистяковский Б.Б. (1971) Металлургия меди и никеля. М., Металлургия, 456 с.

Геннин В.И. (2022) Описание уральских и сибирских заводов. Екатеринбург, ООО Грачёв и партнёры, 491 с.

Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. (2021а) Шлаки Благодатного медеплавильного завода (состав и геоэкология). *Известия вузов. Горный журнал*, (5), 75–86. https://doi.org/10.21440/0536-1028-2021-5-75-86

Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Ширяев П.Б., Фаррахова Н.Н. (2025) Минералогия медных шлаков из Уктусского металлургического завода. *Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*, (1), 80–87. https://doi.org/10.18522/1026-2237-2025-1-80-87

Ерохин Ю.В., Кропанцев С.Ю., Леонова Л.В. (2021б) О находке фаялитового шлака в отложениях ручья Малая Бобровка (окрестности посёлка Уралец). *Минералогия техногенеза*, (22). Миасс, ИМин УрО РАН, 82–91.

Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., Леонова Л.В. (2023) Минералогия медных шлаков Сысертского железоделательного завода, Средний Урал. *Минералогия*, 9(2), 30–40. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2023-9-2-3

Курлаев Е.А. (2017) Уральское серебро. *Известия вузов. Горный журнал*, (5), 102–106.

Овчинников Л.Н. (1948) Руды Турьинских скарновых месторождений меди. *Труды Горно-геологического института*, (15), 1–118.

Сабанова М.Н., Орехова Н.Н. (2017) Перспективы применения флотации для переработки экологически опасных лежалых шлаков медной плавки. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (2), 336–343.

Савина Е.А., Перетяжко И.С., Хромова Е.А., Глушкова В.Е. (2020) Плавленые породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования. *Петрология*, 28(5), 482–510. https://doi.org/10.31857/S0869590320050052

Сайитов С.С., Цой В.Д., Расулов Ш.М., Печерский Р.Д., Расулова А.В., Абдуваитов А.К., Асроров А.А. (2024) Вещественный состав медных шлаков Алмалыкского медеплавильного завода (Узбекистан). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 335(4), 148–158. https://doi.org/10.18799/24131830/2024/4/4292.

Сысуев Ю.Н. (2019) Город на Вагране: очерки истории Североуральска. Североуральск, 231 с.

Федоров Е.С., Никитин В.В. (1901) Богословский горный округ. Описание в отношении его топографии, минералогии, геологии и рудных месторождений. СПб, Типография М. Стасюлевича, 476 с.

Artemyev D.A., Ankushev M.N. (2019). Trace elements of Cu-(Fe)-sulfide inclusions in Bronze Age copper slags from South Urals and Kazakhstan: ore sources and alloying additions. *Minerals*, 9, 746. https://doi.org/10.3390/min9120746

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. *The Canadian Mineralogist*, 56, 883–904. https://doi.org/10.3749/canmin.1800025

Eekelers K., Degryse P., Muchez P. (2016) Petrographic investigation of smithing slag of the Hellenistic to Byzantine city of Sagalassos (SW-Turkey). *American Mineralogist*, 101, 1072–1083. https://doi.org/10.2138/am-2016-5390

Ettler V., Johan Z., Kribek B., Šebek O., Mihaljevič R. (2009) Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*, 24, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.10.003

Kierczak J., Neel C., Puziewicz J., Brill H. (2009) The mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni ores, Szklary, Southwestern Poland. *The Canadian Mineralogist*, 47(3), 557–572. https://doi.org/10.3749/canmin.47.3.557

Lohmeier S., Lottermoser B.G., Schirmer T., Gallhofer D. (2021) Copper slag as a potential source of critical elements – a case study from Tsumeb, Namibia. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 121, 129–142. https://doi.org/10.17159/2411-9717/1383/2021

Nasab M.S., Bafti S.B., Yarahmadi M.R., Maymand M.M., Khorasani K.J. (2022) Mineralogical properties of the copper slags from the Sar Cheshmeh smelter plant, Iran. *Minerals*, 12, 1153. https://doi.org/10.3390/min12091153

Pekov I.V., Chukanov N.V., Zadov A.E., Voudouris P., Magganas A., Katerinopoulos A. (2011) Agardite-(Nd) $NdCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: mineral description and chemical relations with other members of the agardite-zálesíite solid-solution system. *Journal of Geosciences*, 56(3), 249–255. https://doi.org/10.3190/jgeosci.099

Qian G., Sun D.D., Tay J.H., Lai Z., Xu G. (2002) Autoclave properties of kirschsteinite-based steel slag. *Cement and Concrete Research*, 32(9), 1377–1382. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00790-1

Rose D., Endlicher G., Mücke A. (1990) The occurrence of iscorite in Medieval iron slags. *Historical Metallurgy*, 24, 27–32.

Sanchez M., Sudbury M. (2013) Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management. *Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy*, 49, 161–168. https://doi.org/10.2298/JMMB120814011S

Simkin T., Smith J.V. (1970) Minor-element distribution in olivine. *Journal of Geology*, 78, 304–325.

Smuts J., Steyn J.G.D., Boeyens J.C.A. (1969) Crystal structure of an iron silicate, iscorite. *Acta Crystallographica*, B25, 1251–1255.

Ströbele F., Wenzel T., Kronz A., Hildebrandt L.H., Markl G. (2010) Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) – an approach to process reconstruction. *Archaeology Anthropology Sciences*, 2, 191–215. https://doi.org/10.1007/s12520-010-0039-7

Wenk H.-R., Yu R., Tamura N., Bischoff D., Hunkeler W. (2019) Slags as evidence for copper mining above Casaccia, Val Bregaglia (Central Alps). *Minerals*, 9, 292. https://doi.org/10.3390/min9050292

REFERENCES

Alekseev V.V. (2001) *Metallurgical plants of the Urals. XVII–XX centuries. Encyclopedia*. Yekaterinburg, Akademkniga, 536 p. (in Russian)

Artemyev D.A., Ankushev M.N. (2019). Trace elements of Cu-(Fe)-sulfide inclusions in Bronze Age copper slags from South Urals and Kazakhstan: ore sources and

alloying additions. *Minerals*, 9, 746. https://doi.org/10.3390/min9120746

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. https://doi.org/10.3749/canmin.1800025

Averina N.F. (2015) *Perm scribes*. Perm, Pushka, 304 p. (in Russian)

Beregovsky V.I., Kistyakovsky B.B. (1971) *Metallurgy of copper and nickel*. M., Metallurgiya, 456 p. (in Russian)

Eekelers K., Degryse P., Muchez P. (2016) Petrographic investigation of smithing slag of the Hellenistic to Byzantine city of Sagalassos (SW-Turkey). *American Mineralogist*, 101, 1072–1083. https://doi.org/10.2138/am-2016-5390

Erokhin Yu.V., Kropantsev S.Yu., Leonova L.V. (2021b) Finding of the fayalite slag in deposits of the Malaya Bobrovka Creek (near the settlement of Uralets). *Mineralogiya tekhnogeneza (Mineralogy of Technogenesis)*, (22). Miass, IMin UrO RAN, 82–91. (in Russian)

Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V., Leonova L.V. (2023) Mineralogy of copper slags of the Sysert ironworks, Central Urals. *Mineralogiya (Mineralogy)*, 9(2), 30–40. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2023-9-2-3 (in Russian)

Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Leonova L.V. (2021a) Slags of the Blagodatny copper smelter (composition and geoecology). *Izvestiya VUZov. Gornyy zhurnal (News of the Higher Institutions. Mining Journal)*, (5), 75–86. https://doi.org/10.21440/0536-1028-2021-5-75-86 (in Russian)

Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Shiryaev P.B., Farrakhova N.N. (2025) Mineralogy of copper slag from the Uktus metallurgical plant. *Izvestiya VUZov. Severo-Kavkazskiy region. Yestestvennyye nauki (Bulletin of Higher Education Institutes. North Caucasus Region. Natural Sciences)*, (1), 80–87. https://doi.org/10.18522/1026-2237-2025-1-80-87 (in Russian)

Ettler V., Johan Z., Kribek B., Šebek O., Mihaljevič R. (2009) Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*, 24, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.10.003

Fedorov E.S., Nikitin V.V. (1901) *Bogoslovsky mining district. Description of its topography, mineralogy, geology and ore deposits*. St. Petersburg, Tipografiya M. Stasyulevicha, 476 p. (in Russian)

Gennin V.I. (2022). *Description of the Urals and Siberian plants.* Yekaterinburg, Grachev i partnery, 491 p. (in Russian)

Kierczak J., Neel C., Puziewicz J., Brill H. (2009) The mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni ores, Szklary, Southwestern Poland. *The Canadian Mineralogist*, 47(3), 557–572. https://doi.org/10.3749/canmin.47.3.557

Kurlaev E.A. (2017) Urals silver. *Izvestiya VUZov. Gornyy zhurnal (News of the Higher Institutions. Mining Journal)*. (5), 102–106. (in Russian)

Lohmeier S., Lottermoser B.G., Schirmer T., Gallhofer D. (2021) Copper slag as a potential source of critical elements – a case study from Tsumeb, Namibia. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 121, 129–142. https://doi.org/10.17159/2411-9717/1383/2021

Nasab M.S., Bafti S.B., Yarahmadi M.R., Maymand M.M., Khorasani K.J. (2022) Mineralogical properties of the copper slags from the Sar Cheshmeh smelter plant, Iran. *Minerals*, 12, 1153. https://doi.org/10.3390/min12091153

Ovchinnikov L.N. (1948) Ores of the Tur'ya copper skarn deposits. *Trudy Gorno-geologicheskogo instituta (Proceedings of the Mining and Geology Institute)*, (15), 1–118. (in Russian)

Pekov I.V., Chukanov N.V., Zadov A.E., Voudouris P., Magganas A., Katerinopoulos A. (2011) Agardite-(Nd) $NdCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: mineral description and chemical relations with other members of the agardite-zálesíite solid-solution system. *Journal of Geosciences*, 56(3), 249–255. https://doi.org/10.3190/jgeosci.099

Qian G., Sun D.D., Tay J.H., Lai Z., Xu G. (2002) Autoclave properties of kirschsteinite-based steel slag. *Cement and Concrete Research*, 32(9), 1377–1382. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00790-1

Rose D., Endlicher G., Mücke A. (1990) The occurrence of iscorite in Medieval iron slags. *Historical Metallurgy*, 24, 27–32.

Sabanova M.N., Orekhova N.N. (2017) Prospects of application of flotation for processing the ecologically dangerous stale copper smelting slags. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten (Mining Information and Analytical Bulletin)*, (2), 336–343. (in Russian)

Sanchez M., Sudbury M. (2013) Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management. *Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy*, 49, 161–168. https://doi.org/10.2298/JMMB120814011S

Savina E.A., Peretyazhko I.S., Khromova E.A., Glushkova V.E. (2020) Melted rocks (clinkers and paralavas) from the Khamaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex in Eastern Mongolia: mineralogy, geochemistry and genesis. *Petrology*, 28(5), 431–457. https://doi.org/10.1134/S0869591120050057

Sayitov S.S., Tsoi V.D., Rasulov Sh.M., Pechersky R.D., Rasulova A.V., Abduvaitov A.K., Asrorov A.A. Mineral composition of copper slags of the Almalyk copper smelter (Uzbekistan). *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov (Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering)*. 335(4), 148–158. https://doi.org/10.18799/24131830/2024/4/4292. (in Russian)

Simkin T., Smith J.V. (1970) Minor-element distribution in olivine. *Journal of Geology*, 78, 304–325.

Smuts J., Steyn J.G.D., Boeyens J.C.A. (1969) Crystal structure of an iron silicate, iscorite. *Acta Crystallographica*, B25, 1251–1255.

Ströbele F., Wenzel T., Kronz A., Hildebrandt L.H., Markl G. (2010) Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) – an approach to process reconstruction. *Archaeology Anthropology Sciences*, 2, 191–215. https://doi.org/10.1007/s12520-010-0039-7

Sysuev Yu.N. (2019) Town on Vagran: essays on the history of Severouralsk. Severouralsk, 231 p. (in Russian)

Wenk H.-R., Yu R., Tamura N., Bischoff D., Hunkeler W. (2019) Slags as evidence for copper mining above Casaccia, Val Bregaglia (Central Alps). *Minerals*, 9, 292. https://doi.org/10.3390/min9050292

Информация об авторах

Ерохин Юрий Викторович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; erokhin-yu@yandex.ru

Цыганко Михаил Владимирович – директор Минералогического музея «Штуфной кабинет», г. Североуральск, Россия; zigankom@mail.ru

Хиллер Вера Витальевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; hilvervit@mail.ru

Ширяев Павел Борисович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; pavel.shiryayev@gmail.com

Фаррахова Надежда Николаевна – научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; farrakhova@igg.uran.ru

Information of the authors

Yuri V. Erokhin – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Leading Researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia; erokhin-yu@yandex.ru

Mikhail V. Tsyganko – Director of the Mineralogical Museum «Shtufnoi Kabinet», Severouralsk, Russia; zigankom@mail.ru

Vera V. Khiller – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Senior Researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia; hilvervit@mail.ru

Pavel B. Shiryaev – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Senior Researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia; pavel.shiryayev@gmail.com

Nadezhda N. Farrakhova – Scientific Researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia; farrakhova@igg.uran.ru

УДК 549.3:902(470.5) https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-3-4

МИНЕРАЛОГИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВНЕГО МЕДНОГО РУДНИКА ВОРОВСКАЯ ЯМА (ЮЖНОЕ ЗАУРАЛЬЕ)

А.М. Юминов[1], Ш.Х. Кулдашев[2], И.А. Блинов[1], П.В. Хворов[1], К.А. Филиппова[1], М.Н. Анкушев[1], П.С. Анкушева[1]

[1]Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; ankushev_maksim@mail.ru

[2]ОАО Полиметалл, пр. Народного ополчения 2, г. Санкт-Петербург, 198216 Россия

Статья поступила в редакцию 04.08.2025 г., после доработки 04.10.2025 г., принята к печати 06.10.2025 г.

Аннотация. Рассмотрена геологическая позиция и минералогия зоны окисления медного рудопроявления Воровская Яма (Южное Зауралье), которое разрабатывалось в XVII–XVI вв. до н. э. горняками алакульской культуры. Рудопроявление приурочено к контакту серпентинитов и базальтов девонского возраста; оруденение, предположительно, связано с мелкими интрузивными телами сиенитов и относится к скарновому типу. Основными минералами скарнов являются андрадит и клинопироксен. В зоне окисления установлены второстепенные (плагиоклаз, амфибол, эпидот, хлорит, кварц, цоизит, мусковит, малахит), акцессорные (хромит, магнетит, барит, халькопирит, ковеллин, пирротин, кубанит, самородное золото) и гипергенные (смектиты, оксигидроксиды Fe, опал, самородная медь, йодаргирит) минералы. В бронзовом веке разрабатывались верхние горизонты зоны окисления рудопроявления, представленные выветрелыми скарнами с малахитовой минерализацией. Меднорудное сырье проявления Воровская Яма на поселениях бронзового века Южного Урала можно диагностировать по присутствию граната, а также примесям Zn, Ag и Se в окисленной руде.

Ключевые слова: древний рудник, зона окисления, скарн, медные руды, бронзовый век, Южный Урал

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-18-20001 «Первые горняки бронзового века в Южном Зауралье: технологии, связи и повседневность». https://rscf.ru/project/25-18-20001/

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с данной рукописью.

Вклад авторов. А.М. Юминов, М.Н. Анкушев – разработка концепции, исследование, написание черновика рукописи; П.С. Анкушева – археологическое описание материалов и истории изучения; Ш.Х. Кулдашев, И.А. Блинов, П.В. Хворов, К.А. Филиппова – аналитические работы.

Для цитирования: Юминов А.М., Кулдашев Ш.Х., Блинов И.А., Хворов П.В., Филиппова К.А., Анкушев М.Н., Анкушева П.С. Минералогия зоны окисления древнего медного рудника Воровская Яма (Южное Зауралье). Минералогия, 2025, 11(3), 51–66. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-4

MINERALOGY OF OXIDATION ZONE OF THE VOROVSKAYA YAMA ANCIENT COPPER MINE (SOUTH TRANSURALS)

A.M. Yuminov[1], Sh.Kh. Kuldashev[2], I.A. Blinov[1], P.V. Khvorov[1], K.A. Filippova[1], M.N. Ankushev[1], P.S. Ankusheva[1]

[1]South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk oblast, 456317 Russia; ankushev_maksim@mail.ru

[2]OJCS Polymetal, pr. Narodnogo opolcheniya 2, St. Peterburg, 198216 Russia

Received 04.08.2025, revised 04.10.2025, accepted 06.10.2025

Abstract. The article considers the geological setting and mineralogy of oxidation zone of the Vorovskaya Yama copper occurrence (South Transurals), which was exploited in 17th–16th centuries BC by miners of the Alakul culture. The ore occurrence is confined to the contact of serpentinites and Devonian basalts; mineralization is associated with small intrusive bodies of syenites and belongs to skarn type. Andradite and clinopyroxene are major minerals of skarns. The oxidation zone contains subordinate (plagioclase, amphibole, epidote, chlorite, quartz, zoisite, muscovite, and malachite), accessory (Cr-rich spinel, magnetite, barite, chalcopyrite, covellite, pyrrhotite, cubanite, and native gold) and supergene (smectites, Fe oxyhydroxides, opal, native copper, and iodargyrite) minerals. The upper horizons of the oxidation zone with weathered skarns and malachite were exploited in the Bronze Age. Copper ore of the Vorovskaya Yama type in the South Urals Bronze Age settlements can be identified by the presence of garnet, as well as the presence of Zn, Ag and Se in oxidized ore.

Keywords*:* ancient mine, oxidation zone, skarn, copper ores, Bronze Age, South Urals.

Funding. This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 25-18-20001 «The First Bronze Age Miners in the Southern Trans-Urals: Technologies, Contacts and Everyday Life».

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Authors contribution. A.M. Yuminov, M.N. Ankushev – concept development, research, writing of the manuscript draft; P.S. Ankusheva – archaeological description of materials and history of research; Sh.Kh. Kuldashev, I.A. Blinov, P.V. Khvorov, K.A. Filippova – analytical work.

For citation: Yuminov A.M., Kuldashev Sh.Kh., Blinov I.A., Khvorov P.V., Filippova K.A., Ankushev M.N., Ankusheva P.S. Mineralogy of oxidation zone of the Vorovskaya Yama ancient copper mine (South Transurals). Mineralogy, 2025, 11(3), 51–66. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-4.

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация медных месторождений древним населением Южного Зауралья началась на рубеже III–II тыс. до н. э. и с перерывами продолжалась в течение всего бронзового века. К настоящему времени известна серия горных выработок, отнесенных к этому периоду на основании их структуры, радиоуглеродного датирования и артефактного набора (Зайков и др., 2005; Ankusheva et al., 2022). Рудник Воровская Яма – один из них. Уникальность этого объекта заключается в расположении на нем поселения горняков алакульской культуры, специализированного на добыче и обогащении медной руды в XVII–XVI вв. до н. э. (Ankusheva et al., 2024). Примеры подобных памятников, исследованных раскопками, на территории нашей страны единичны. Среди наиболее знаменитых аналогов следует упомянуть поселение Горный на Каргалинском рудном поле в Оренбуржье (Каргалы, 2002), а также комплекс Михайло-Овсянка I в Самарском Поволжье (Матвеева и др., 2004; Shishlina et al., 2020).

Реконструкция древних технологий по добыче и обогащению медной руды является краеугольным камнем в понимании этих объектов. В частности, минералого-геохимические изыскания направлены на решение вопросов предпочитаемого древними горняками типа меднорудного сырья, а также связанных с этим методов проходки, объемов добычи, способов обогащения и выплавки первичного металла. Не менее важным является поиск направлений обмена горно-металлургической продукцией, основанный на данных о специфике состава руд и вмещающих пород данного рудопроявления.

Целью настоящего исследования стало уточнение геологической позиции рудопроявления Воровская Яма и выявление минералого-геохимических маркеров местной медной руды для геоархеологических исследований. В задачи работы входило изучение рудовмещающих пород из зоны окисления месторождения и минералогическая характеристика медных руд, добываемых в бронзовом веке.

ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ДРЕВНЕГО РУДНИКА

Рудник Воровская Яма находится в Кизильском районе Челябинской области в 6 км северо-восточнее от пос. Зингейского (рис. 1). Территория относится к степной зоне, пункт медной минерализации локализован в 6.6 км к северо-востоку от места впадения р. Куйсак в р. Зингейку. Объект впервые был обследован в 1993 г. отрядом археологов Челябинского государственного университета (г. Челябинск) под руководством Г.Б. Здановича и геологов Института минералогии УрО РАН (г. Миасс) под руководством В.В. Зайкова (рис. 2) (Зайков и др., 1995). В северной части памятника заложено пять геологических траншей, прорезающих отвалы отработанной породы, а в юго-восточной – неболь-

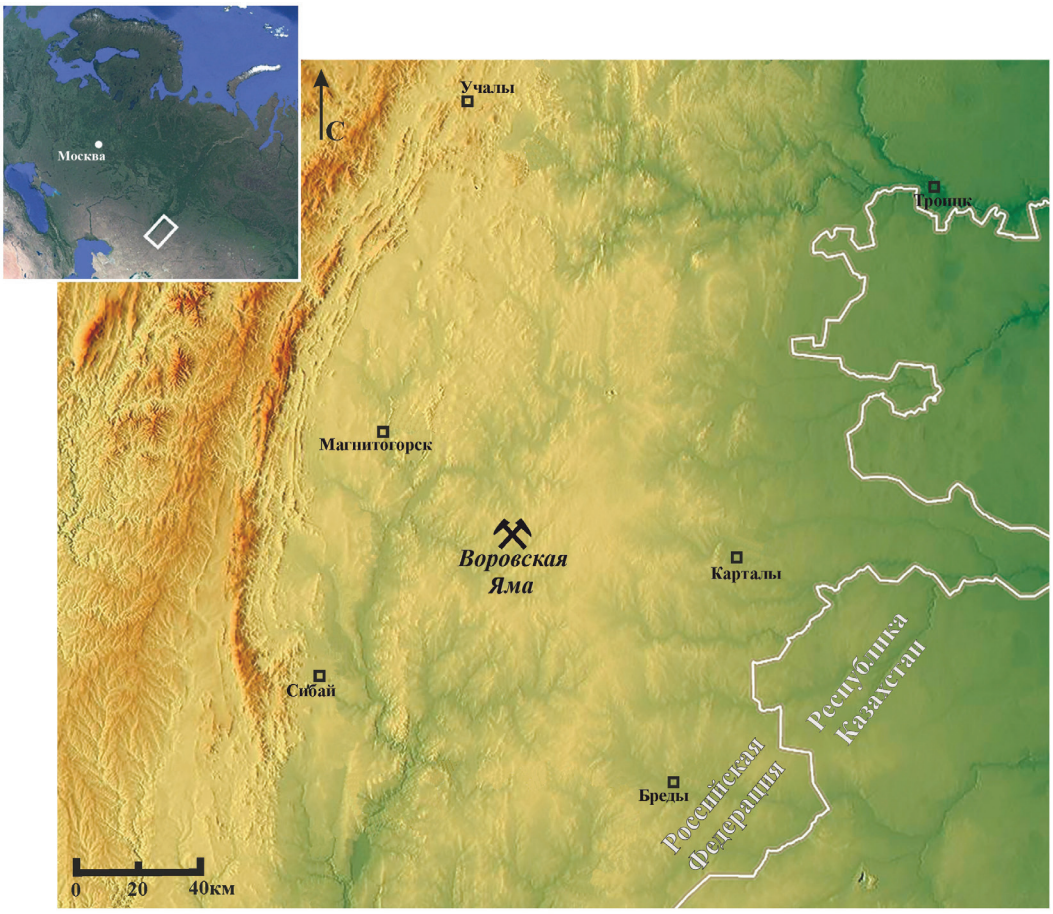


Рис. 1. Расположение рудопроявления и древнего рудника Воровская Яма.
Fig. 1. Location of the Vorovskaya Yama ore occurrence and ancient mine.

Рис. 2. Вид древнего рудника Воровская Яма, 1993 г.
Fig. 2. View of the Vorovskaya Yama ancient mine, 1993.

шой археологический раскоп. Исследователями составлены схемы геологического строения рудника и профилей отвалов. В профиле одной из траншей (ВК-4) обнаружен культурный слой позднего бронзового века. На погребенной почве внешнего края траншеи под слоем отвала отработанной породы залегал темно-серый суглинок с древесным углем, костями домашних животных и фрагментами керамики. Керамический комплекс представлен фрагментами не менее десяти различных сосудов срубно-алакульского типа, датируемых первой половиной II тыс. до н. э. (Зайков и др., 2000).

Рис. 3. Современное состояние рудника бронзового века Воровская Яма (июль 2023 г.).
Fig. 3. Current state of the Bronze Age Vorovskaya Yama mine (July 2023).

Рис. 4. Желтый песок в постройке бронзового века – результат дробления медных руд при обогащении.
Fig. 4. Yellow sand in a Bronze Age structure – a result of crushing copper ores during their processing.

Впоследствии здесь был заложен археологический раскоп размером 16 × 24 м общей площадью 384 м^2 (работы выполнялись в 2021 и 2023–2025 гг.) (рис. 3). Он захватывал внешний край отвала рудника (желто-белесый суглинок со щебнем рудовмещающих пород), территорию нескольких заглубленных в погребенную почву или кору выветривания («материк») построек каркасно-столбовой конструкции, а также периферию поселка горняков, слабо насыщенную следами их деятельности. Постройка 1 имела каркасно-столбовую конструкцию, заглубленную в кору выветривания на 15–25 см, а ее размеры составляли около 8.00 × 3.75 м. Ее котлован имел двухслойное заполнение. Нижний слой представлен неоднородным «пестрым» суглинком коричневого оттенка с включениями медьсодержащих минералов и древесного угля. На нем залегал желтый песок, состоящий, предположительно, из дробленой породы – отходов обогащения медной руды (рис. 4). К югу от постройки предполагалось

присутствие других строительных конструкций, заглубленных в погребенную почву. В раскопе расчищено несколько теплотехнических сооружений, часть из которых определена как металлургические (Анкушева и др., 2023), столбовые и хозяйственные ямы.

На площадке к юго-востоку от центрального карьера в 2024 г. начато исследование вертикальной горной выработки, функционировавшей одновременно с поселением в бронзовом веке. Массовый археологический материал представлен бытовыми отходами в виде фрагментированных костей домашних копытных и керамических сосудов. Индивидуальные находки включают, в основном, каменные макро-орудия горно-металлургического цикла (Ankusheva et al., 2023), металлургические шлаки (Анкушева и др., 2023), медные сплески и литейную форму для отливки кайла. Культурно определимая керамика аналогична найденной на других алакульских памятниках позднего бронзового века Южного Зауралья. Этому не противоречит серия радиоуглеродных AMS-датировок, согласно которой алакульское поселение на месторождении функционировало на протяжении длительного периода (максимум 155 лет) примерно в диапазоне середины XVII– середины XVI вв. до н.э. (Ankusheva et al., 2024).

В центральной части карьера проведена съемка методом георадиолокации. По результатам этих исследований реконструирован рельеф коренных пород карьера, скрытый под слоем рыхлых отложений и переработанного грунта. Согласно модели во время разработки карьера в бронзовом веке глубина рудника достигала 7 м (Носкевич, Федорова, 2018). Во время георадарной съемки А.М. Юминовым на днище карьера обнаружены три фрагмента металлургических шлаков (Анкушев и др., 2017). Как и образцы из раскопа, они имеют аналогии в материалах близлежащих неукрепленных поселений позднего бронзового века в долине р. Зингейки (Анкушев и др., 2016; Анкушева и др., 2023).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УЧАСТКА РУДОПРОЯВЛЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД

На прилегающей к рудопроявлению территории развиты девонские и каменноугольные вулканогенно-осадочные толщи и ассоциирующие с ними интрузивные массивы и мелкие тела (Мосейчук и др., 2013) (рис. 5). Раннедевонские отложения сложены аповулканитовыми сланцами различного состава. Основная часть вулканических комплексов средне- и позднедевонского возраста представлена базальтами, андезитами и трахиандезитами. Раннекаменноугольные отложения сосредоточены на юго-восточном фланге изученной площади и сложены в разной степени метаморфизованными терригенными породами и вулканитами, в том числе щелочными. Интрузивные магматические породы на прилегающей к рудопроявлению территории представлены девонскими ультрабазитами, габброидами и сиенитами. Многочисленные мелкие тела серпентинитов относятся к раннедевонскому Бриентскому дунит-гарцбургитовому комплексу. К северу от рудопроявления располагается позднедевонский Сахаринский штокообразный массив, сложенный клинопироксенитами, габбро и диоритами. Строение массива осложнено мелкими телами сиенитов и граносиенитов позднедевонского Верхнеуральского комплекса (Мосейчук и др., 2013).

Рудовмещающей структурой является северный верхний контакт крупной тектонической пластины, сложенной офиолитами, в том числе серпентинитами. Строение северной части пластины чешуйчатое, что обусловлено сочетанием линз серпентинитов, талькитов, базальтов и силицитов мощностью от 10 до 200 м (Зайков и др., 2000). Рудная зона, имеющая форму линзы мощностью в раздуве 8 м и длиной до 25 м, залегает в серпентинитах и представлена гранат-пироксеновыми породами. Рудная составляющая включает комплекс вторичных минералов Cu зоны гипергенеза. Наиболее распространен малахит, образующий включения, натеки, тонкие корки, пленки и рыхлые массы зеленовато-коричневого цвета, а также небольшие зонально-концентрические, радиально-лучистые, иногда почковидные агрегаты до 2–3 мм в диаметре. Азурит редок: он обнаружен в виде мелких зерен в тесном срастании с малахитом в зернистых массах (Зайков и др., 2014).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работа основана на исследовании штуфов горных пород из бортов древней выработки, фрагментов окисленных медных руд и шлиховой пробы общим весом 53 кг (№ ВЯ-100), отобранной бороздовым способом из заполнения постройки 1 в археологическом раскопе (Ankusheva et al., 2024). Материал пробы представлен щебнисто-глинистой фракцией. Щебень (10–70 мм) составлял 50 % от объема

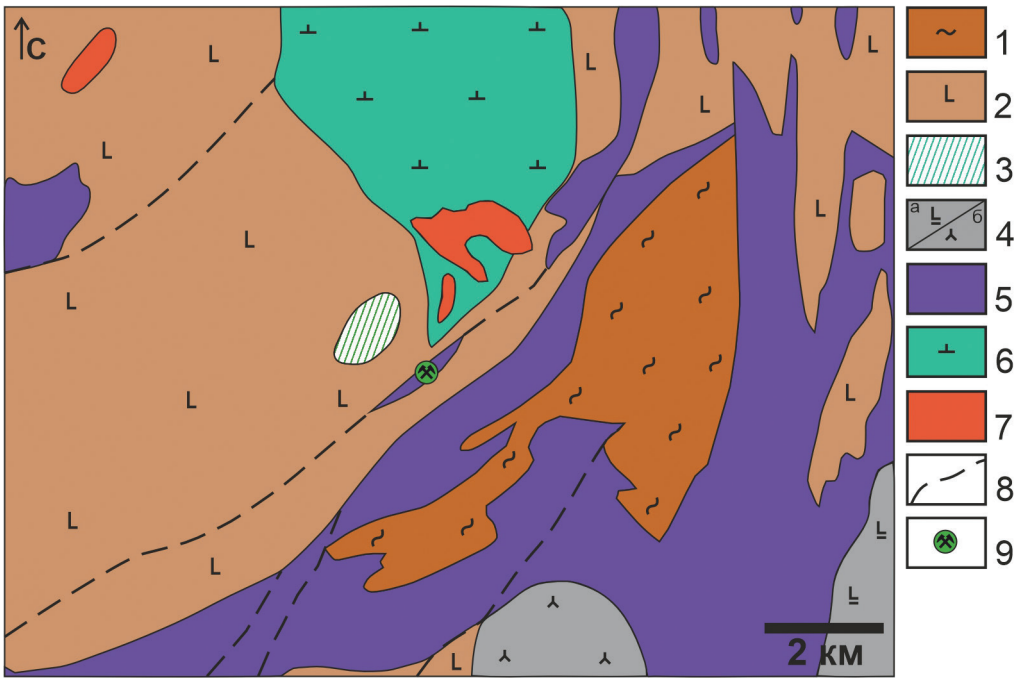


Рис. 5. Схема геологического строения участка рудопроявления Воровская Яма, по (Мосейчук и др., 2013) с дополнениями.

1 – раннедевонские аповулканогенные сланцы; 2 – средне-позднедевонские вулканиты; 3 – среднедевонские кластолавы; 4 – раннекаменноугольные отложения: а – метаморфизованные вулканиты и терригенные породы; б – метаморфизованные щелочные вулканиты; 5 – раннедевонские серпентиниты Бриентского комплекса; 6 – позднедевонский Сахаринский габбро-диоритовый массив; 7 – позднедевонские тела сиенитов; 8 – разломы; 9 – рудопроявление и древний рудник Воровская Яма.

Fig. 5. Scheme of geological structure of the Vorovskaya Yama ore occurrence, modified after (Moseichuk et al., 2013).

1 – Early Devonian shales after volcanic rocks; 2 – Middle-Late Devonian volcanic rocks; 3– Middle Devonian clastic lava; 4 – Early Carboniferous rocks: a – metamorphosed volcanic and terrigenous rocks; б – metamorphosed alkaline volcanic rocks; 5 – Early Devonian serpentinite of the Brient complex; 6 – Late Devonian Sakhara gabbrodiorite pluton; 7 – Late Devonian syenite bodies; 8 – faults; 9 – Vorovskaya Yama ore occurrence and ancient mine.

пробы, дресва (2–10 мм) – 20 %, песок крупнозернистый (0.05–2 мм) – 20 % и алеврит (<0.05 мм) – 10 %. Проба промыта до серого шлиха (68 г). Шлиховой материал просеян через комплект сит: >1, 1.0–0.5, 0.50–0.25, 0.25–0.10 и <0.1 мм. Для каждого класса зерен определен минеральный состав и подсчитано количество минералов и обломков пород для 500 зерен в дорожке. После определения минерального состава фракций данные пересчитаны на весь объем пробы с учетом доли фракции в пробе.

Все аналитические исследования проведены в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Рентгенофазовый анализ трех растертых проб проведен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000; количество минералов рассчитано в программном продукте SIROQUANT V4 на 100 % без учета рентгеноаморфной составляющей. Содержание элементов-примесей в восьми пробах оруденелых пород и трех пробах окисленной медной руды определены методом атомно-абсорбционного (PerkinElmer) и ИСП-МС анализов (масс-спектрометр Agilent 7700x). Содержание Cu в окисленной руде оценено методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Olympus Vanta. Из крупных обломков пород изготовлены шлифы (4 шт.) и аншлифы (2 шт.), которые исследовались методами оптической (микроскоп OlympusBX-51/52) и электронной микроскопии (электронный микроскоп Tescan Vega 3 sbu, напряжение на катоде 30 kV, диаметр пучка 5 мкм, время экспозиции 60 сек). Формулы минералов рассчитаны анионным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рудовмещающие породы представлены серпентинитами, базальтами, эпидот-карбонатными метасоматитами, гранат-пироксеновыми породами.

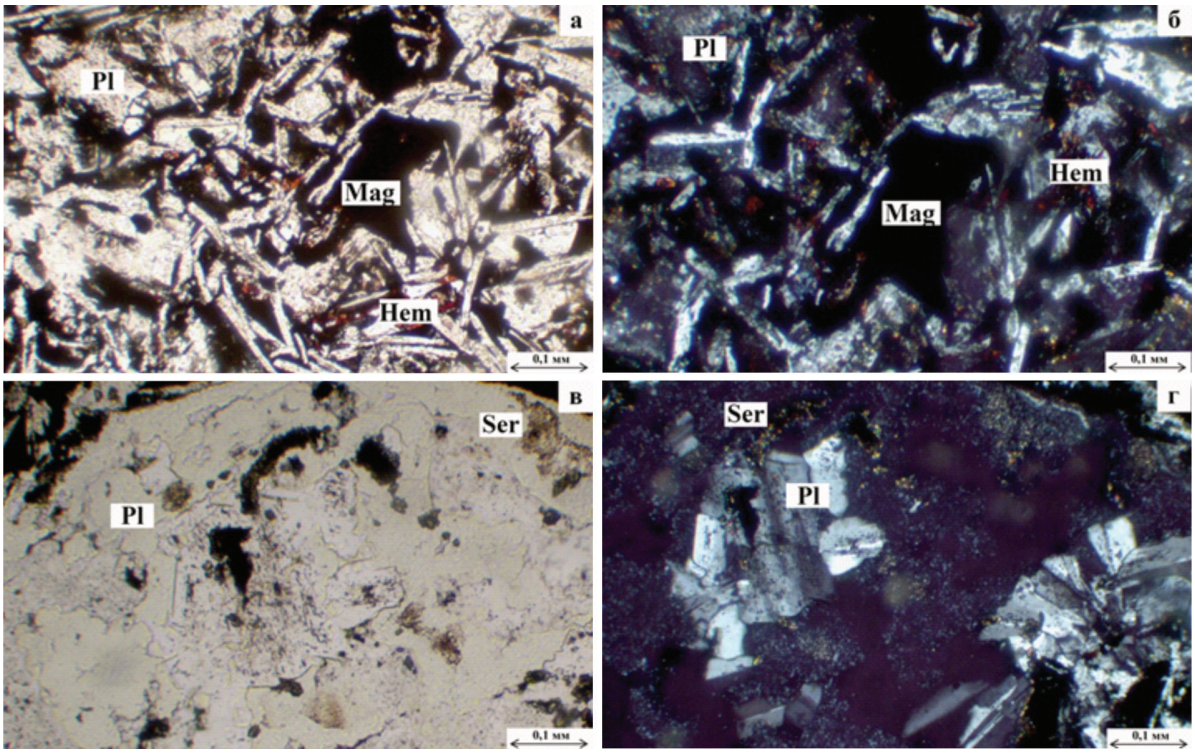


Рис. 6. Микроструктуры витрофирового базальта: а, б – шестоватые, игольчатые лейсты лабрадора (Pl) в вулканическом стекле и вкрапленники магнетита (Mag), замещенные гематитом (Hem) (а – без анализатора, б – с анализатором); в, г – развитие серицита (Ser) по лабрадору (Pl) (в – с анализатором, г – без анализатора). Обр. 706-1.

Fig. 6. Microstructures of vitrophyric basalt: а, б – columnar acicular labradorite (Pl) laths in volcanic glass and magnetite (Mag) phenocrysts replaced by hematite (Hem) (а – without analyzer, б – with analyzer); в, г – replacement of labradorite (Pl) by sericite (Ser) (в – with analyzer, г – without analyzer). Sample 706-1.

Серпентиниты слагают борта древнего карьера. Породы зеленовато-коричневого, светло-коричневого цвета, в значительной степени выветрены, отальковано и хлоритизированы. Структура средне- и мелкозернистая; текстура пятнистая, полосчатая. В серпентинитах присутствуют включения магнезита, магнетита и хромшпинелидов. Медная минерализация визуально не обнаружена.

Базальты встречаются в западном борту, центральной части древнего карьера и к востоку от него. В приповерхностной части породы в значительной степени выветрены. Структура мелкопорфировая, цвет зеленовато-серый с желтоватым оттенком. Минеральный состав базальтов представлен плагиоклазом, пироксеном, кварцем, серицитом, магнетитом, гематитом и вулканическим стеклом. Плагиоклаз (лабрадор) наблюдается в виде удлиненных таблитчатых и короткопризматических зональных порфировых вкрапленников от лабрадора до альбита размером 0.2–0.6 мм (рис. 6). Базальты значительно окварцованы и эпидотизированы. Поздние агрегаты кварца заполняют пустоты в основной массе стекла. Среди акцессорных минералов присутствуют магнетит и гематит.

Эпидот-карбонатные метасоматиты распространены ограничено и приурочены к зонам контакта серпентинитов и гранат-пироксеновых пород, где образуют прерывистые узкие полосы северо-восточного простирания (Зайков и др., 2014). Выходы этих пород фиксируются также в 500 м к юго-западу от рудопроявления. В минеральном составе определены эпидот, доломит, кальцит, смектиты, амфибол, кварц, альбит.

Медная минерализация на руднике Воровская Яма связана с ***гранат-пироксеновыми породами,*** которые являлись объектами разработки в древности. Породы встречаются в днище горной выработки, а также распространены в бортах шахты. Цвет образцов желтый с коричневым оттенком. Текстура однородная, местами пятнистая (в основной массе четко выделяются вкрапления малахита) (рис. 7). Структура разнозернистая с преобладанием средних и мелких зерен. По данным рентгенофазового анализа порода состоит из граната, пироксена и ма-

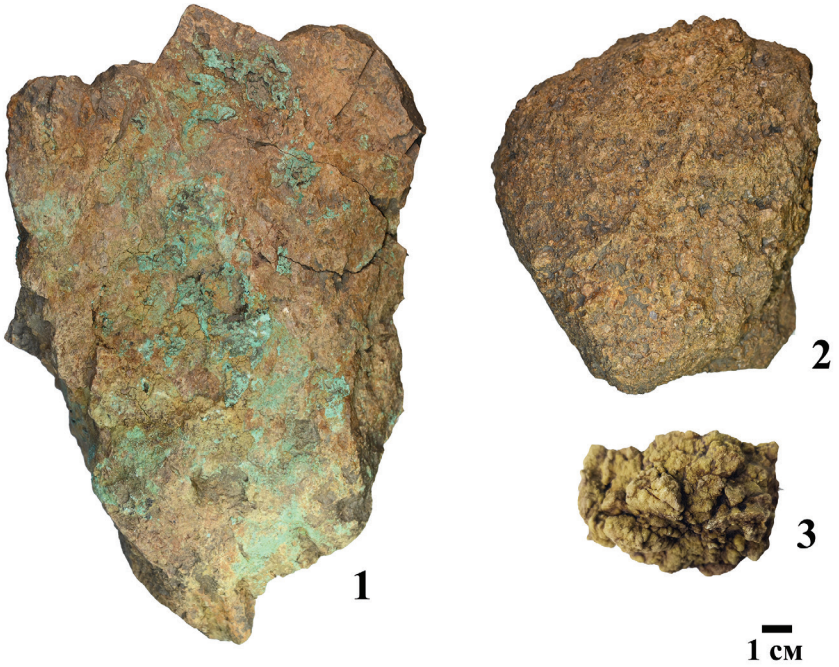


Рис. 7. Разновидности гранат-пироксеновых пород рудопроявления Воровская Яма: 1 – оруденелая, 2 – преимущественно гранатовая, 3 – выветрелая.

Fig. 7. Types of garnet-pyroxene rocks of the Vorovskaya Yama ore occurrence: 1 – ore-bearing, 2 – predominantly garnet, 3 – weathered.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа гранат-пироксеновых пород рудопроявления Воровская Яма

Table 1

Results of XRD analysis of garnet-pyroxene rock of the Vorovskaya Yama ore occurrence

№ пробы	Минеральный состав (прибл. вес. %)						
	Кварц	Гранат	Хлорит	Смектит	Малахит	Сидерит ?	Энстатит ?
1 оруденелая гранат-пироксеновая порода	–	71	–	15	7	<1	7
2 гранатит	<1	97	3	–	–	–	–
3 выветрелая гранат-пироксеновая порода	57	22	–	21	–	–	–

Таблица 2

Содержание минералов в шлиховой пробе отходов обогащения из заполнения постройки 1

Table 2

Mineral content of heavy concentrate of processing wastes from the structure 1 filling

Минерал	Гранат	Пироксен	Кварц	Малахит	Эпидот	Амфибол	Хромит	Плагиоклаз	Лимонит	Магнетит
%	25	20	18	8	8	7	5	5	3	1

лахита, а в зоне гипергенеза встречаются кварц и смектит (табл. 1).

Минералогический анализ шлиховой пробы отходов обогащения из заполнения постройки 1 показал несколько разные результаты (табл. 2). В шлихе наблюдаются многочисленный пироксен и, реже, кварц по сравнению с данными рентгенофазового анализа выветрелых агрегатов. Также здесь отмечается эпидот и хромит. По данным атомно-абсорбционного (табл. 3) и ИСП-МС (табл. 4) анализов окисленные медные руды и рудовмещающие гранат-пироксеновые породы содержат повышенные содержания Zn, а в некоторых образцах в значимом количестве присутствуют Ag, Se и W.

Таблица 3

Содержание некоторых элементов в породах рудопроявления Воровская Яма по данным атомно-абсорбционного анализа

Table 3

Content of some elements in rocks of the ancient mine Vorovskaya Yama according to atomic absorption analysis

№ пробы	Характеристика материала	Cu, %	Zn, %	S, %	Au, г/т	Ag, г/т
ВК2-4	Крупнозернистая гранат-пироксеновая порода с малахитом	1.62	0.03	1.22	–	–
ВК2-5	Гранат-пироксеновая порода с корками малахита	2.93	0.05	0.65	0.20	9.10
ВК2-14	Гранат-пироксеновая порода с пленками малахита	2.76	0.05	1.24	0.50	19.0
ВК2-20	Крупнозернистая гранат-пироксеновая порода	0.65	0.05	1.28	0.20	6.00
ВК2-21	Бурый железняк с прожилками малахита	0.96	0.05	0.86	–	4.00
ВК2-22	Желтоватые суглинки с малахитом	1.39	0.03	0.79	0.20	3.40
ВК2-23	Тонкозернистая гранат-пироксеновая порода с тонкими корками малахита	2.11	0.03	0.82	0.30	7.40
ВК2-24	Тонкозернистая гранат-пироксеновая порода с тонкими прожилками малахита	0.67	0.03	0.79	0.20	5.00

Примечание: прочерк – содержание ниже предела чувствительности.
Note: dash – content below detection limit.

Гранат в большинстве случаев представлен изометричными зернами до 0.5 мм в поперечнике с четким рельефом (рис. 8а, 9а), реже в виде хорошо ограненных ромбододекаэдрических кристаллов размером до 1 см. Цвет минерала желтовато-коричневый. В шлифах желтый, розовато-желтый (рис. 8а). По химическому составу гранат соответствует андрадиту (табл. 5). Часть крупных зерен имеет зональное строение (рис. 10а): от центра к краю в них нарастают концентрации Al и Mn (MnO до 2 мас. %) (табл. 5). Количество андрадита в некоторых образцах превышает 95 %.

Пироксен встречается преимущественно в виде короткопризматических, реже таблитчатых кристаллов размером до 0.5 мм и шестоватых агрегатов (рис. 8в). Цвет минерала от серо-зеленого до зеленого с различными оттенками, встречаются полупрозрачные или прозрачные разности. По химическому составу пироксен наиболее близок к диопсиду (табл. 5).

Второстепенные минералы включают плагиоклаз, амфибол, эпидот, хлорит, кварц, цоизит, мусковит и малахит. *Плагиоклаз* представлен сплошными зернистыми агрегатами и скоплениями ксеноморфных зерен размером до 0.2 мм. *Амфибол* образует длиннопризматические и игольчатые выделения зеленого цвета размером до 0.3 мм. *Эпидот* образует длиннопризматические кристаллы, реже игольчатые, столбчатые агрегаты или их сростки. *Хлорит* развивается по пироксену, диагностируется в шлифах по характерным сросткам зеленых, реже сине-зеленых чешуйчатых агрегатов (рис. 8в, г). *Кварц* наиболее широко распространен в выветрелых породах зоны гипергенеза. Образует изометричные зерна размером 1–5 мм и их сростки. *Цоизит* образует зернистые, шестоватые, волокнистые, иногда радиально-лучистые агрегаты размерами от 0.2 до 0.6 мм и ассоциирует с кварцем и андрадитом (рис. 8в, г). *Мусковит (серицит)* образует тонкозернистые массы, развивается по плагиоклазу. *Малахит* встречается в виде пленок, включений, мелкозернистых сростков, реже почковидных сферолитов (рис. 9в), сложенных пластинчато-клиновидными агрегатами (рис. 9г).

Акцессорные минералы представлены хромитом, магнетитом, баритом, сульфидами и самородным золотом. *Хромит* и *магнетит* образуют хорошо ограненные октаэдрические кристаллы и изометричные зерна размером от 0.2 до 2 мм. Барит представлен отдельными зернами или их сростками размером до 10 мкм. Минерал встречается крайне редко и приурочен к зальбандам тонких кварцевых прожилков.

Сульфиды и самородное золото обнаружены только в виде включений в зернах граната. *Халькопирит* встречается в виде мелких одиночных включений до 30 мкм (рис. 10б) и в виде сростков с другими рудными минералами (рис. 10в). *Сфалерит*

Таблица 4

Содержание некоторых элементов в окисленных рудах древнего рудника Воровская Яма по данным ИСП-МС анализа

Table 4

Content of some elements in oxidized ores of the Vorovskaya Yama ancient mine according to ICP-MS analysis

Местонахождение	Прибл. мас. %	ppm																
	Cu	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Ba	W	Pb	Bi
Кв. 2В, гл.-20	20	39.3	4.11	3786	13.6	77.6	1377	5.13	3.47	75.9	4.55	79.5	20.7	0.58	<0.10	0.85	6.09	177	0.57	0.13
Объект 9 (яма), гл.-85, южная часть	38	51.9	6.22	3002	80.3	55.3	315	5.39	2.14	1.87	60.3	1.38	2.21	1.14	<0.10	4.56	15.7	147	0.69	3.91
Кв. 3Б, постройка 1 (пол), гл. -70	41	70.9	4.03	120	6.25	401	921	3.09	3.96	14.1	54.7	0.44	5.70	0.19	<0.10	1.36	32.5	4.96	1.71	0.96

Примечание: содержание меди определено методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Olympus Vanta, режим Geochem.
Note: Cu content was determined by XRF using an Olympus Vanta spectrometer, Geochem mode

образует отдельные зерна размером до 20 мкм или сростки с агрегатами других минералов (рис. 10в, г). В составе минерала определена примесь Fe 13 мас. %. *Ковеллин* представлен сростками с другими минералами. Размер агрегатов варьирует до 5 мкм. В химическом составе ковеллина фиксируется примесь Ag (4.3 мас. %) (табл. 6). *Пирротин* встречается в виде единичных включений гипидиоморфных зерен размером до 100 мкм в гранате. *Кубанит* также представлен единичными включениями размером до 20 мкм в зернах граната (рис. 10а). *Самородное золото* образует сростки с халькопиритом и сфалеритом размером не более 10 мкм, а также субмикронные включения в йодаргирите. На энергодисперсионных спектрах самородного золота присутствуют линии Ag и Cu.

Гипергенные минералы включают смектиты, оксигидроксиды Fe, опал, самородную медь, йодаргирит. *Смектиты* развиты в выветрелых образцах, диагностированы по рентгенограммам (табл. 1). *Оксигидроксиды Fe* представлены охристыми наростами и корками на зернах других минералов. *Опал* образует мелкобугристые корки мощностью 0.5–20 мкм на поверхности отдельных минералов и тонкие ветвящиеся прожилки коричневато-кирпичного цвета. Единственное зерно *самородной меди* размером 20 мкм найдено на поверхности эпидота (рис. 9б). По ее поверхности развита тонкая оксидная пленка (куприт?) и корка атакамита (?). *Йодаргирит* встречается как в виде мелких (до 2 мкм в поперечнике) зерен в малахите (рис. 10д), а также образует более крупные пластинчатые сростки размером около 50 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Древние горные выработки Воровская Яма отмечены в каталоге памятников природы и древней культуры, приведенном в объяснительной записке к геологической карте масштаба 1:200 000 (Лист N-40-XXX), однако рудопроявление в этой точке не отмечено (Мосейчук и др., 2013). Согласно положению на геологической карте древний рудник относится к Зингейской группе аномалий на Cu, Pb и Zn, приуроченной к вулканитам среднедевонской гумбейской свиты, что не согласуется с данными о рудовмещающих породах проявления.

Сложное геологического строение и слабая обнаженность территории не позволяют однозначно отнести объект к определенному ультрабазитовому комплексу. Вероятно, рудопроявление при-

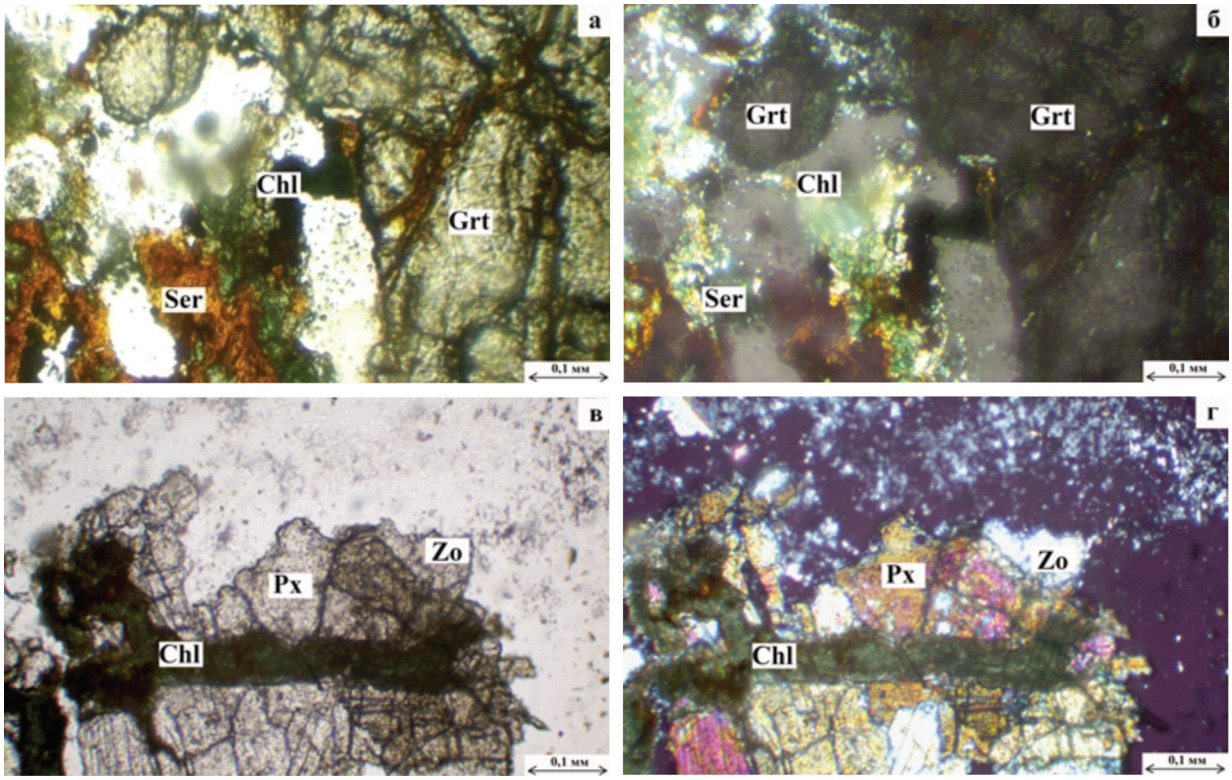


Рис. 8. Микроструктуры гранат-пироксеновых пород: а, б – хлорит (Chl) и серицит (Ser) на границе с зерном андрадита (Grt) (а – без анализатора, б – с анализатором); в, г – хлорит и цоизит (Zo), развитые по кристаллам диопсида (Px) (в – с анализатором, г – без анализатора). Обр. 705-3, 705-1, 705.

Fig. 8. Microstructures of garnet-pyroxene rocks: а, б – chlorite (Chl) and sericite (Ser) at the boundary of andradite grain (Grt) (а – without analyzer, б – with analyzer); в, г – chlorite and zoisite (Zo) after diopside (Px) (в – with analyzer, г – without analyzer). Samples 705-3, 705-1, 705.

Таблица 5

Состав граната и пироксена рудопроявления Воровская Яма по данным СЭМ-ЭДС

Table 5

Composition of garnet and pyroxene of the Vorovskaya Yama ore occurrence according to SEM-EDS data

Минерал	SiO_2	CaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	MnO	Сумма, %	Кристаллохимическая формула
Гранат	35.8	32.4	–	31.4	0.7	–	–	100.3	$Ca_{2.92(}Fe^{3+}{}_{1.98}Al_{0.07)2.05}Si_{3.00}O_{12}$
	36.4	31.6	–	23.7	6.4	–	1.9	99.9	$(Ca_{2.78}Mn_{0.13)2.91(}Fe^{3+}{}_{1.46}Al_{0.62)2.08}Si_{2.99}O_{12}$
Пироксен	51.7	24.0	10.5	–	0.2	10.2	2.7	99.4	$(Ca_{0.99}Mg_{0.59}Fe_{0.34}Mn_{0.09})_{2.01}(Si_{1.99}Al_{0.01})_{2.00}O_6$

Примечание: прочерк – содержание ниже предела чувствительности прибора.
Notes: dash – content below detection limit.

урочено к контакту мелкого тела Бриентского дунит-гарцбургитового комплекса с базальтами гумбейской свиты (Мосейчук и др., 2013). Рудоносные гранат-пироксеновые породы были определены В.В. Зайковым как апосерпентинитовые скарноиды или родингиты по аналогии с золотосодержащими гранат-пироксеновыми породами офиолитовых зон (например, месторождение Золотая Гора) (Зайков и др., 2000; Зайков и др., 2005). На наш взгляд, гранат-пироксеновые породы можно отнести к скарнам, а рудопроявление – к скарновому типу (Жариков, 1968; Meinert, 1992). В данной работе под термином скарн понимается метасоматическая горная порода пироксен-гранатового или преимущественно гранатового состава, которая была образована при изменении базальтов при воздействии мелких интрузивных тел сиенитов. Скарновая природа рудовмещающих пород подтверждается рядом косвенных признаков. Во-первых, с породами Верхнеуральского комплекса, к которому принадлежат сиениты и граносиениты, залегающие на небольшом удалении от рудопроявления, связаны скарноподобные эпидот-пироксеновые и гранат-эпидот-пироксеновые породы, а также скарново-магнети-

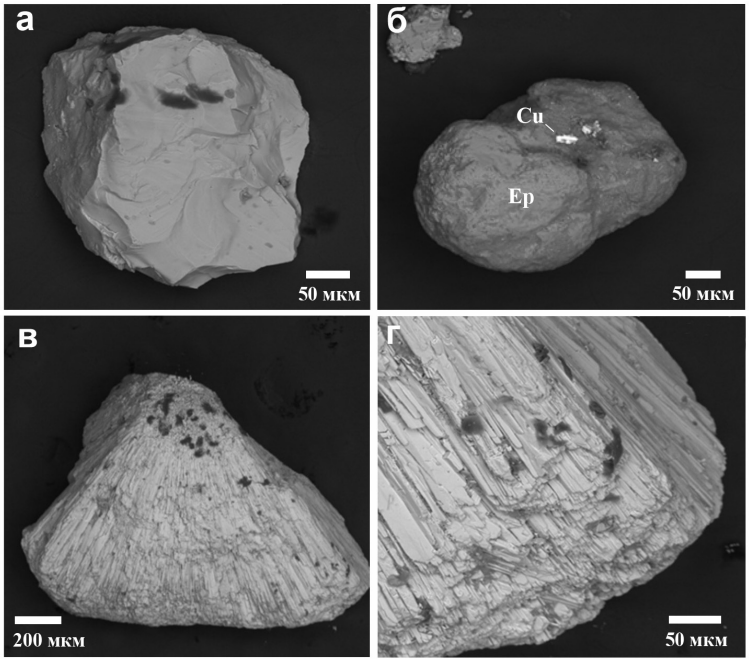


Рис. 9. Минералы шлиховой пробы: а – обломок зерна граната (обр. ВЯ-100шл-5); б – частица самородной меди (Cu) на поверхности зерна эпидота (Ep) (обр. ВЯ-100шл-12); в – обломок сферолита малахита (обр. ВЯ-100шл-1); г – сростки пластинчато-клиновидных агрегатов малахита (светло-серое) с пятнами глинистых минералов на поверхности (темно-серое) (обр. ВЯ-100шл-1, фрагмент рисунка в). Здесь и на рис. 10: фото в отраженных электронах.

Fig. 9. Minerals of the heavy concentrate sample: a – fragment of the garnet grain (sample VYa-100shl-5); б – native copper (Cu) particle on the epidote grain (Ep) surface (sample VYa-100shl-12); в – fragment of the malachite spherulite (sample VYa-100shl-1); г – intergrowths of the lamellar-wedged malachite aggregates (light gray) with spots of clay minerals on the surface (dark gray) (sample VYa-100shl-1, fragment of Fig. в). Here and in Fig. 10: BSE images.

Таблица 6

Состав сульфидов рудопроявления Воровская Яма по данным СЭМ-ЭДС

Table 6

Composition of sulfides of the Vorovskaya Yama ore occurrence according to SEM-EDS data

Минерал	№ анализа	Содержание мас. %					Сумма, %	Кристаллохимическая формула
		Cu	Fe	S	Zn	Ag		
Халькопирит	21359a	34.3	30.9	34.5	–	–	99.7	$Cu_{1.00}Fe_{1.04}S_2$
Халькопирит	21359b	34.5	31.2	34.0	–	–	99.7	$Cu_{1.02}Fe_{1.06}S_2$
Халькопирит	21359c	34.6	30.9	34.4	–	–	99.8	$Cu_{1.02}Fe_{1.04}S_2$
Кубанит	ВЯ-13-g	20.0	39.9	35.8	4.3	–	100.0	$(Cu_{0.84}Zn_{0.17})_{1.01}Fe_{1.92}S_3$
Ковеллин	ВЯ-13-b	64.7	0.8	29.7	–	4.3	99.4	$(Cu_{1.10}Ag_{0.04}Fe_{0.02})_{1.16}S_1$
Пирротин	ВЯ-507-в-а	0.7	60.2	39.1	–	–	100.0	$(Fe_{0.88Cu0.01})_{0.89}S_1$
Сфалерит	ВЯ-507-d	–	13.0	33.4	52.6	–	99.0	$(Zn_{0.77}Fe_{0.22})_{0.99}S_1$

Примечание: прочерк – содержание ниже предела чувствительности прибора.
Notes: dash – content below detection limit.

товое и золотое оруденение (Мосейчук и др., 2013). Предполагается, что скарны могли образоваться при взаимодействии магмы кислого или субщелочного состава с вмещающими алюмосиликатными породами основного состава и образованием рудных тела штокверкового типа, которые могут быть удалены от контакта интрузива на расстояние до 1 км (Российская…, 2012).

Во-вторых, железистые смектиты, отмеченные в окисленных рудах, преимущественно являются продуктами выветривания пород основного состава. Третьим косвенным аргументом в пользу

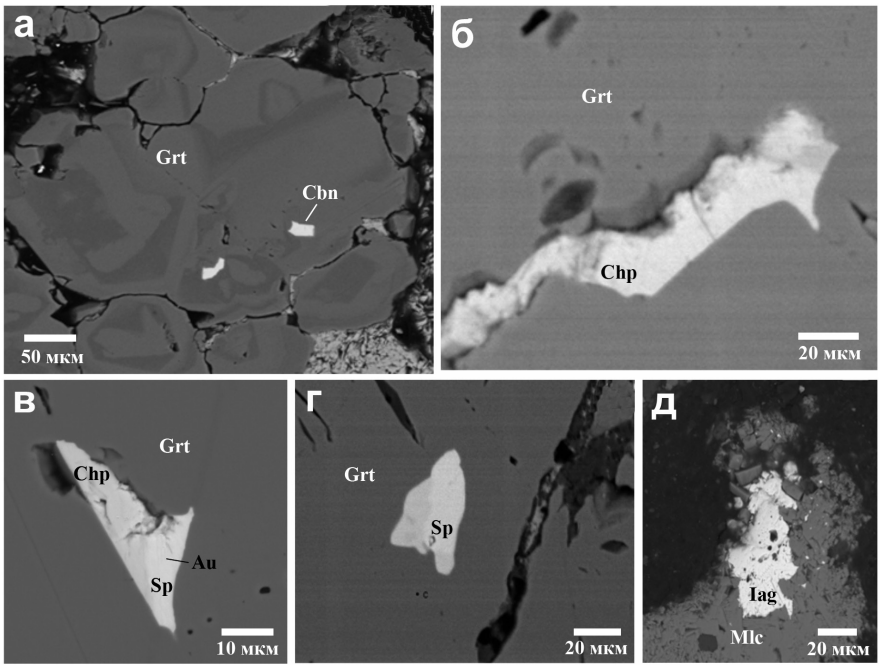


Рис. 10. Акцессорные минералы гранат-пироксеновых пород: а – зональные зерна граната (Grt) с обогащением Mn (более темные участки) и зерном кубанита (Cbn) (обр. ВЯ-13); б – сростки зерен халькопирита (Chp) в гранате (обр. ВЯ-13-g); в – самородное золото (Au) в сростке зерен сфалерита (Sp) и халькопирита в гранате (обр. ВЯ-507-d); г – зерно сфалерита в гранате (обр. ВЯ-507-d); д – микровключение йодаргирита (Iag) в малахите (Mlc) (обр. ВЯ-507-g).

Fig. 10. Accessory minerals of garnet-pyroxene rocks: a – zoned garnet (Grt) grains with darker areas enriched in Mn and the cubanite (Cbn) grain (sample VYa-13); б – intergrowths of chalcopyrite (Chp) grains in garnet (sample VYa-13-g); в – intergrowth of native gold (Au) with sphalerite (Sp) and chalcopyrite grains in garnet (sample VYa-507-d); г – sphalerite grain in garnet (sample VYa-507-d); д – iodargyrite (Iag) microinclusion in malachite (Mlc) (sample VYa-507-g).

скарновой природы рудопроявления является примесь W в окисленной медной руде. Большинство проявлений вольфрама, включая скарновые, связаны с кислыми интрузивами (Денисенко, 1978). На Южном Урале вольфрамоносные скарны установлены на Гумбейской группе месторождений, связанных с монцодиорит-граносиенит-гранитовым комплексом. В их зоне окисления повышенные содержания W связаны с оксигидроксидами Fe и Mn (Белогуб и др., 2025). Предполагается, что в окисленных рудах Воровская Ямы W также концентрируется в лимоните, а его источником служили кислые интрузивные породы.

Минеральный состав первичных медных руд можно оценить по реликтовым включениям в зернах граната, которые представлены Cu-Fe сульфидами (халькопиритом, кубанитом), ковеллином, пирротином и сфалеритом. В верхних горизонтах зоны окисления месторождения медная минерализация представлена почти исключительно малахитом. Примесь Zn в малахите и продуктах металлургии бронзового века (Анкушев и др., 2016) связана с окислением сфалерита. Благодаря расположению рудопроявления в семиаридном степном климатическом поясе за счет примеси Ag в первичных сульфидах и самородном золоте в зоне гипергенеза образуются йодаргирит (Зайков и др., 2015).

Минералогический анализ древних отходов обогащения показал, что в позднем бронзовом веке на руднике разрабатывались верхние горизонты зоны окисления, представленные выветрелыми скарнами, с большим количеством граната, кварца и включениями малахита. Присутствие на руднике глубоких вертикальных горных выработок (шахт) позволяет предполагать также отработку более глубоких горизонтов рудопроявления.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам проведенных работ в зоне окисления рудопроявления Воровская Яма (Южный Урал) установлены основные (андрадит, клинопироксен), второстепенные (плагиоклаз, амфибол, эпидот, хлорит, кварц, цоизит, мусковит, малахит), акцессорные (хромит, магнетит, барит, халькопирит, ковеллин, пирротин, кубанит, само-

родное золото) и гипергенные (смектиты, оксигидроксиды железа, опал, самородная медь, йодаргирит) минералы. Проявление предположительно относится к скарновому типу и связано с мелкими интрузивными телами сиенитов позднедевонского Верхнеуральского комплекса. В позднем бронзовом веке на руднике происходила разработка и обогащение верхних горизонтов зоны окисления рудопроявления, представленных выветрелыми скарнами с малахитовой минерализацией. Меднорудное сырье Воровской Ямы на поселениях бронзового века Южного Урала можно диагностировать по присутствию граната, а также примесей Zn, Ag и Se в окисленной руде.

ЛИТЕРАТУРА

Анкушев М.Н., Алаева И.П., Медведева П.С., Чечушков И.В., Шарапов Д.В. (2016) Металлургические шлаки поселений бронзового века в долине р. Зингейка (Южный Урал). *Геоархеология и археологическая минералогия*, 3, 116–120.

Анкушев М.Н., Юминов А.М., Блинов И.А., Котляров В.А. (2017) Металлургические шлаки древнего рудника Воровская Яма (Южный Урал). *Геоархеология и археологическая минералогия*, 4, 128–133.

Анкушева П.С., Анкушев М.Н., Блинов И.А., Артемьев Д.А., Алаева И.П. (2023) Минералого-геохимическое исследование свидетельств алакульского металлопроизводства на руднике Воровская Яма (Южное Зауралье). *Российская археология,* 3, 23–37.

Белогуб Е.В., Мосейчук В.М., Новоселов К.А., Лонщакова Г.Ф., Блинов И.А. (2025) Минералогия окисленных руд Балканского месторождения вольфрама (Южный Урал). *Минералогия*, 3, 20–36.

Денисенко В.К. (1978) Месторождения вольфрама. М., Недра. 143 с.

Жариков В.А. (1968) Скарновые месторождения / Генезис эндогенных рудных месторождений. М., Недра, 220–302.

Зайков В.В., Зданович Г.Б., Юминов А.М. (1995) Медный рудник бронзового века «Воровская яма». *Материалы конференции «Россия и Восток: проблемы взаимодействия»*. Челябинск, ЧГУ, 157–162.

Зайков В.В., Зданович Г.Б., Юминов А.М. (2000) Воровская яма – новый рудник бронзового века. Археологический источник и моделирование древних технологий: труды музея-заповедника Аркаим. Челябинск, Специальный природно-ландшафтный и историко-археологический центр «Аркаим», Институт истории и археологии УО РАН, 112–130.

Зайков В.В., Юминов А.М., Дунаев А.Ю., Зданович Г.Б., Григорьев С.А. (2005) Геолого-минералогические исследования древних медных рудников на Южном Урале. *Археология, этнография и антропология Евразии*, 4, 101–115.

Зайков В.В., Юминов А.М., Зданович Г.Б., Носкевич В.В. (2014) Древние медные рудники в гипербазитах Южного Урала (на примере археологического памятника Воровская Яма). *Геоархеология и археологическая минералогия*, 1, 103–107.

Зайков В.В., Котляров В.А., Кужугет Р.В., Юминов А.М. (2015) Йодидная минерализация в родингитах древнего рудника Воровская Яма, Южный Урал. *Металлогения древних и современных океанов-2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования*. Миасс, Институт минералогии УрО РАН, 208–211.

Каргалы. Т. I: Геолого-географические характеристики. История открытий, эксплуатации и исследований. Археологические памятники (2002) М., Языки славянской культуры, 112 с.

Матвеева Г.И., Колев Ю.И., Королев А.И. (2004) Горно-металлургический комплекс бронзового века у с. Михайло-Овсянка на юге Самарской области (первые результаты и проблемы исследования). *Вопросы археологии Урала и Поволжья*, 2, 64–88.

Мосейчук В.М., Яркова А.В., Михайлов И.Г., Кашина Л.В., Сурин Т.Н., Плохих Н.А., Юрецкий В.Н. (2013) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXX. Объяснительная записка. М., МФ ВСЕГЕИ, 222 с.

Носкевич В.В., Федорова Н.В. (2018) Использование метода георадиолокации для исследований древнего медного рудника «Воровская яма» на Южном Урале. *Известия УГГУ*, 4(52), 61–67.

Российская геологическая энциклопедия. В трех томах. Т. 3. (2012) М.-СПб, ВСЕГЕИ, 519 с.

Ankusheva P.S., Rassadnikov A.Yu., Ankushev M.N., Bachura O.P., Chechushkov I.V., Kiseleva D.V., Zazovskaya E.P., Epimakhov A.V. (2024) Meat supply of Alakul miners at the Bronze Age Vorovskaya Yama copper mine (southern Trans-Urals). *Environmental Archaeology,* 1–22. https://doi.org/10.1080/14614103.2024.2321419

Ankusheva P.S., Yuminov A.M., Molchanov I.V., Alaeva I.P., Ankushev M.N. (2023). The Functionality of building structures at the Bronze Age Vorovskaya Yama mine in the Southern Trans-Urals (based on the 2021 excavation). *Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences,* 232–243. https://doi.org/10.1007/978-3-031-46424-9_22

Ankusheva P.S., Zazovskaya E.P., Yuminov A.M., Ankushev M.N., Alaeva I.P., Epimakhov A.V. (2022) Radiocarbon chronology of Bronze Age mines in the Southern Trans-Urals: first results. *Archaeological and Anthropological Sciences,* 14, 218. https://doi.org/10.1007/s12520-022-01681-5

Meinert L.D. (1992) Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada,* (4), 145–162.

Shishlina N., Roslyakova N., Kolev Yu., Bachura O.P., Kuznetsova O.V., Kiseleva D., Retivov V.M., Tereschenko E. (2020). Animals, metal and isotopes: Mikhailo-Ovsyanka I, the Late Bronze Age mining site of the steppe Volga region. *Archaeological Research in Asia,* 24, 100229. https://doi.org/10.1016/j.ara.2020.100229

REFERENCES

Ankushev M.N., Alaeva I.P., Medvedeva P.S., Chechushkov I.V., Sharapov D.V. (2016) Metallurgical slags from the Bronze Age settelments of the Zingeika river valley (South Urals). *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya (Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy)*, 3, 116–120. (in Russian)

Ankushev M.N., Yuminov A.M., Blinov I.A., Kotlyarov V.A. (2017) Metallurgical slags of the ancient mine Vorovskaya Yama (South Urals). *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya (Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy)*, 4, 128–133. (in Russian)

Ankusheva P.S., Ankushev M.N., Blinov I.A., Artemyev D.A., Alaeva I.P. (2023) Mineralogical and geochemical research of evidence of the Alakul metal production at the Vorovskaya Yama mine (South Trans-Urals). *Rossiyskaya arkheologiya (Russian Archaeology)*, 3, 23–37. (in Russian)

Ankusheva P.S., Rassadnikov A.Yu., Ankushev M.N., Bachura O.P., Chechushkov I.V., Kiseleva D.V., Zazovskaya E.P., Epimakhov A.V. (2024) Meat supply of Alakul miners at the Bronze Age Vorovskaya Yama copper mine (southern Trans-Urals). *Environmental Archaeology,* 1–22. https://doi.org/10.1080/14614103.2024.2321419

Ankusheva P.S., Yuminov A.M., Molchanov I.V., Alaeva I.P., Ankushev M.N. (2023). The Functionality of building structures at the Bronze Age Vorovskaya Yama mine in the Southern Trans-Urals (based on the 2021 excavation) *Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences,* 232–243. https://doi.org/10.1007/978-3-031-46424-9_22

Ankusheva P.S., Zazovskaya E.P., Yuminov A.M., Ankushev M.N., Alaeva I.P., Epimakhov A.V. (2022) Radiocarbon chronology of Bronze Age mines in the Southern Trans-Urals: first results. *Archaeological and Anthropological Sciences,* 14, 218. https://doi.org/10.1007/s12520-022-01681-5

Belogub E.V., Moseychuk V.M., Novoselov K.A., Lonshchakova G.F., Blinov I.A. (2025) Mineralogy of oxidized ore of the Balkanskoe tungsten deposit (South Urals). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 3, XX-XX. (in Russian)

Denisenko V.K. (1978) *Tungsten deposits*. Moscow, Nedra. 143 p. (in Russian)

Kargaly. Vol. I: Geological and geographical characteristics. History of discoveries, exploitation and research. Archaeological sites (2002) Moscow, Yazyki slavyanskoy kultury, 112 p. (in Russian)

Matveeva G.I., Kolev Yu.I., Korolev A.I. (2004) Bronze Age mining and metallurgical complex near the village of Mikhailo-Ovsyanka in the south of the Samara region (first results and research problems). *Voprosy arkheologii Urala i Povolzh'ya (Problems of Archaeology of the Urals and Volga Region)*, 2, 64–88. (in Russian)

Meinert L.D. (1992) Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada,* (4), 145–162.

Moseychuk V.M., Yarkova A.V., Mikhailov I.G., Kashina L.V., Surin T.N., Plokhikh N.A., Yuretsky V.N. (2013) *State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 200 000. South Ural series. Sheet N-40-XXX. Explanatory note.* Moscow, Moscow Branch of VSEGEI, 222 p. (in Russian)

Noskevich V.V., Fedorova N.V. (2018) Using the ground penetrating radar method to study the ancient copper mine Vorovskaya Yama in the South Urals. *Izvestiya UGGU (News of the Ural State Mining University)*, 4(52), 61–67. (in Russian)

Russian geological encyclopedia. Vol. 3. (2012) Moscow–St. Petersburg: VSEGEI, 519 p. (in Russian)

Shishlina N., Roslyakova N., Kolev Yu., Bachura O.P., Kuznetsova O.V., Kiseleva D., Retivov V.M., Tereschenko E. (2020). Animals, metal and isotopes: Mikhailo-Ovsyanka I, the Late Bronze Age mining site of the steppe Volga region. *Archaeological Research in Asia,* 24, 100229. https://doi.org/10.1016/j.ara.2020.100229

Zaykov V.V., Kotlyarov V.A., Kuzhuget R.V., Yuminov A.M. (2015) Iodide mineralization in rodingites of the ancient Vorovskaya Yama mine, South Urals. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2015. Mestorozhdeniya okeanicheskikh struktur: geologiya, mineralogiya, geokhimiya i usloviya obrazovaniya (Metallogeny of Ancient and Modern Oceans-2015. Deposits in Oceanic Structures: Geology, Mineralogy, and Formation Conditions)*. Miass, Institut mineralogii UrO RAN, 208–211. (in Russian).

Zaykov V.V., Yuminov A.M., Dunaev A.Yu., Zdanovich G.B., Grigoriev S.A. (2005) Geological and mineralogical studies of ancient copper mines in South Urals. *Arkheologiya, etnografiya i antropologiya Yevrazii (Archaeology, Ethnography and Anthropology of Eurasia)*, 4, 101–115. (in Russian)

Zaykov V.V., Yuminov A.M., Zdanovich G.B., Noskevich V.V. (2014) Ancient copper mines in South Urals ultramafites (archaeological relics Vorovskaya Yama as example). *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya (Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy)*, 1, 103–107. (in Russian)

Zaykov V.V., Zdanovich G.B., Yuminov A.M. (1995) The Bronze Age Vorovskaya Yama copper mine. *Materialy konferentsii "Rossiya i vostok: problemy vzaimodeystviya" (Proceedings of Conference "Russia and the East: Problems of Interaction")*. Chelyabinsk, ChGU, 157–162. (in Russian)

Zaykov V.V., Zdanovich G.B., Yuminov A.M. (2000) Vorovskaya Yama – a New Bronze Age Mine. *Arkheologicheskiy istochnik i modelirovanie tekhnologiy:*

trudy muzeya-zapovednika Arkaim (*Proceedings of the Arkaim Museum-Reserve: Archaeological Source and Modeling of Ancient Technologies).* Chelyabinsk, Arkaim, Institut Istorii i Arkheologii UrO, 112–130. (in Russian)

Zharikov V.A. (1968) Skarn deposits. In: Genezis endogennyh rudnyh mestorozhdeniy (Genesis of endogenic ore deposits). Moscow, Nedra, 220–302. (in Russian)

Информация об авторах

Юминов Анатолий Михайлович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; umin@mineralogy.ru

Кулдашев Шербек Хусанбойевич – геолог 1 категории, ОАО Полиметалл, г. Санкт-Петербург, Россия; Kuldashev97@bk.ru

Блинов Иван Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; ivan_a_blinov@mail.ru

Хворов Павел Витальевич – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; khvorov@mineralogy.ru

Филиппова Ксения Александровна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; kseniyafil@yandex.ru

Анкушев Максим Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; ankushev_maksim@mail.ru

Анкушева Полина Сергеевна – кандидат исторических наук, младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; polenke@yandex.ru

Information about the authors

Anatoly M. Yuminov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Senior Researcher, South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; umin@mineralogy.ru

Sherbek Kh. Kuldashev – Geologist, OJCS Polymetal, St. Petersburg, Russia; Kuldashev97@bk.ru

Ivan A. Blinov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; ivan_a_blinov@mail.ru

Pavel V. Khvorov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; khvorov@mineralogy.ru

Ksenia A. Filippova – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; kseniyafil@yandex.ru

Maksim N. Ankushev – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; ankushev_maksim@mail.ru

Polina S. Ankusheva – Candidate of Historical Sciences, Junior Researcher, South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; polenke@yandex.ru

МИНЕРАЛОГИЯ
Том 11 № 3 2025

ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

ISSN 2313-545X
9 772313 545745 >

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере
связи информационных технологий и массовых коммуникаций
ПИ № ФС77-78696 от 30 июля 2020 г.

Технический редактор:
И.Ю. Мелекесцева
Оригинал-макет:
О.Л. Бусловская
Корректор:
И.А. Спирина

Подписано в печать 30.09.2025. Дата выхода в свет: 00.00.2025
Формат 60 × 80⅛. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11.1. Уч.-изд. л. 11.6. Тираж 200 экз. Заказ №
ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН: 456317, г. Миасс Челябинской обл., Ильменский заповедник
Отпечатано с оригинал-макета заказчика в ООО «ПРИНТ»
426035, г. Ижевск, ул. Тимирязева, 5.
Возрастное ограничение 16+. Распространяется бесплатно.

MINERALOGY
2025. Vol. 11. No. 3

ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

Founder: Federal State Budgetary Institution South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences

Registration certificate PI no. FS77-78696 from July 30, 2020
Ministry of Digital Development, Communications and Mass Media of the Russian Federation

Technical editor:
Irina Melekestseva
Layout:
Olga Buslovskaya
Corrector:
Irina Spirina

Signed in print 30.09.2025.
Format 60 × 80⅛. Offset printing. Printed sheets 4.7. Circulation of 200. Order no.
SU FRC MiG UB RAS: territory of the Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456137 Russia

Printed from a layout in Printing in OOO «Print»
Timiryazeva Str., 5, Izhevsk Sity, 426035 Russia
Free of charge