

Древние шлаки медеплавильного производства

Certificate information

Несколько образцов и 3 остатка от шлифа переданы для исследования П.Ю. Плечовым в январе 2024.

Место отбора: Древние шлаки около плавильни в парке Тимни (около Эйлата), Израиль, 29,784282° N 34,948248°E.



Рис. 1. Образцы древних шлаков медеплавильного производства FN1072.

Данные образцы хранятся в научно-исследовательском фонде МинМузея РАН под номером FN1072. Сертификат составлен А.Заблудовской, студентом 3-го курса МГРИ.

Sample study

Макроскопически образцы представляют собой неоднородные угловатые агрегаты, окрашенные в цвета от бежевого до коричнево-серого, размером от 2*2 см до 8*9 см. В образце FN1072/5 видны включения тёмно-коричневого цвета размером не более см и более твёрдые, чем основная мелкозернистая масса окрашенная в красно-коричневый цвет. В образце FN1072/4 тёмно-коричневая фаза образует “корку” по более светлому агрегату. На поверхности FN1072/5 видны следы течения.

Из фрагментов FN1072/1, FN1072/2 и FN1072/3 изготовлены прозрачно-

полированные шлифы (номера в шлифотеке Музея 1796-1798).

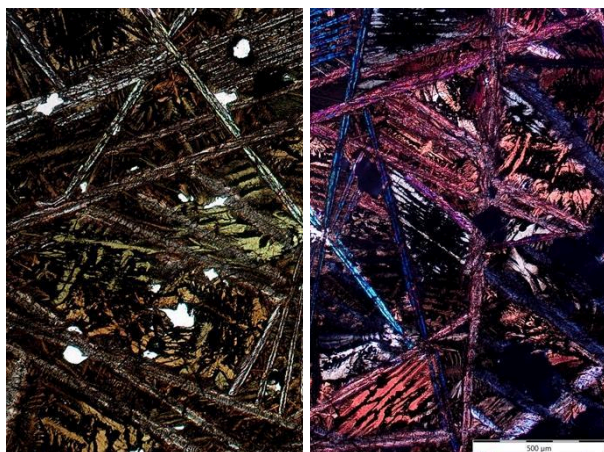


Рис. 2. Фотография участка шлифа 1794 (обр. FN1072/1) при одном николе (слева) и в скрещенных николях (справа).

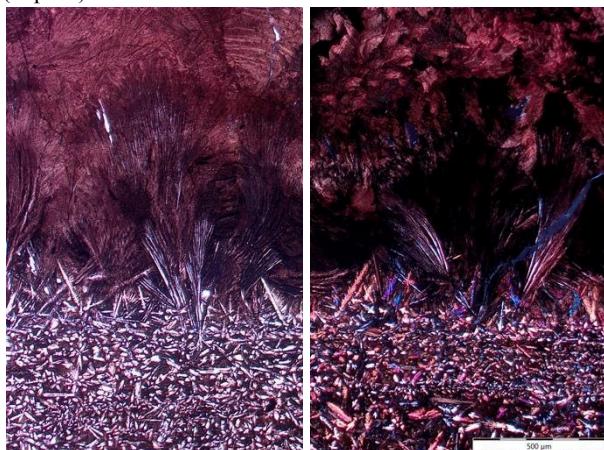


Рис. 3. Фотография участка шлифа 1796 (обр. FN1072/3) при одном николе (слева) и в скрещенных николях (справа).

В образце FN-1072/1 был определен химический состав минералов с помощью EDS анализа (электронный микроскоп JEOL JXA-733, МинМузей РАН), результаты анализов представлены в таблице 1.

Структура шлифа напоминает структуру спинифекс: фаялит ($Fe_{2.7-13.6}$) образует в шлифе скелетные вытянутые тонкие кристаллы (рис. 2) с пирамидальными окончаниями, размером более 4 мм в длину и до 0.1 мм в ширину. Такая форма кристаллов свидетельствует о сильном переохлаждении изначального расплава и характерно для металлургических шлаков. При исследовании с помощью электронного микроскопа (рис. 4) хорошо видно, что каждый сильно удлиненный кристалл оливина имеет более сложную форму,

обусловленную спецификой роста скелетного кристалла. При этом, внутри кристаллов остаются незакристаллизованные участки (рис. 4).

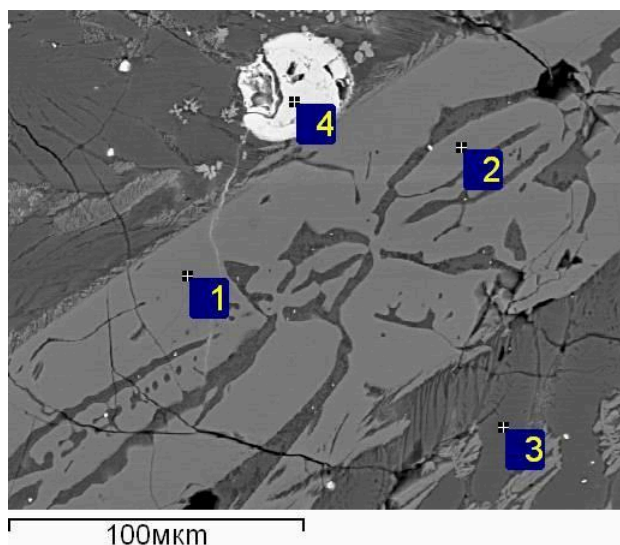


Рис. 4. BSE изображение; цифрами отмечены точки анализов: 1,2 - фаялит, 3 - геденбергит, 4 - медь.

По составу оливин относительно однороден (табл. 1). Большая часть зерен имеет магнезиальность ($Mg\#$) 12.1-13.6, один анализ в краевой зоне оливина более железистый ($Mg\#$ 2.7). Содержание MnO (2.2-2.4 мас.%) и CaO (1.4-1.9 мас.%) не коррелирует с содержанием MgO и FeO (таблица 1).

Таблица 1. Результаты измерений химического состава оливина.

#	SiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO
1	30,1	60,52	2,29	4,66	1,75
2	30,38	64,22	2,43	1,01	1,9
3	30,55	60,07	2,41	5,19	1,93
4	30,74	61,28	2,17	5,42	1,53
5	31,13	61,38	2,36	5,02	1,48
6	31,17	61,44	2,25	5,31	1,43

Клинопироксен образует перистые кристаллы в пространстве между кристаллами оливина (рис. 5). По составу клинопироксен отвечает ферроавгиту ($En_{3,7-9,4}Fs_{53,6-63,3}Wall_{33,1-42,1}$). Он содержит значимые количества (мас. %) Al_2O_3 (1.5-2.8), TiO_2 (0.1-0.3), MnO (0.9-1.5), Na_2O (0.1-0.5), P_2O_5 (0.2-1.0) и до 0.9 мас. % CuO .

Необычно вхождение в клинопироксен фосфора и меди (табл. 2).

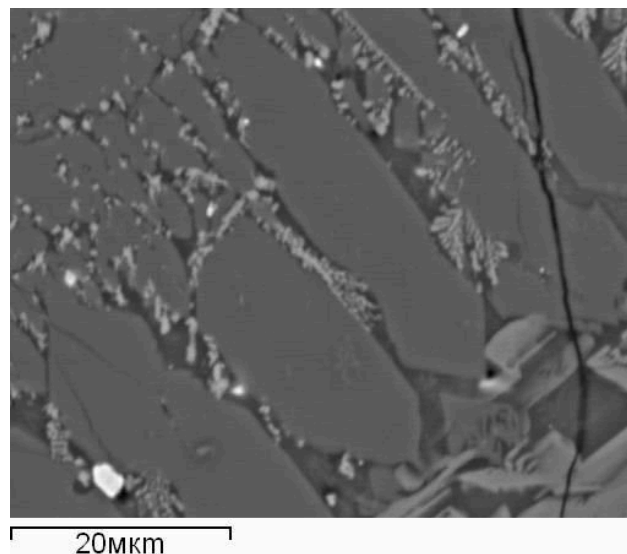


Рис. 5. BSE изображение участка шлифа, заполненное параллельными «перьями» одного из кристаллов ферроавгита. Между «перьями» расположены участки стекла и дендритов магнетита.

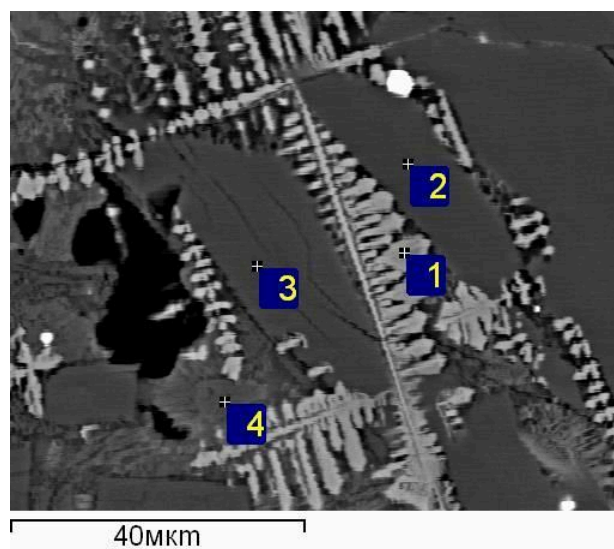


Рис. 6. BSE изображение; цифрами отмечены точки анализов: 1 - магнетит, 2,3 - геденбергит.

Таблица 2. Результаты измерений химического состава клинопироксена.

№	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	P_2O_5	CuO
1	44,8	0,08	1,70	32,27	1,29	3,02	15,42	0,18	0,41	0,38
2	45,91	0,15	1,00	35,03	1,47	1,14	14,29	0,24	0,23	0,53
3	44,86	0,15	2,78	28,57	0,85	1,29	17,53	0,46	0,92	0,59
4	46,06	0,28	1,38	32,83	1,28	1,82	17,14	0,12	0,96	0,85
5	45,87	0,07	2,36	31,65	0,93	1,43	18,34	0,36	0,46	0,18
6	46,29	0,17	1,78	32,6	0,94	2,22	17,41	0,15	0,39	0,11
7	44,82	0,17	1,91	33,62	1,15	1,41	16,66	0,2	0,44	-
8	45,52	0,27	1,49	34,65	1,07	1,23	17,04	0,24	0,85	-

Магнетит формирует дендритовые кристаллы (каркасы куба). Размер ребра такого куба составляет 0.04-0.05 мм. Заполняет пространство между кристаллами геденбергита. Магнетит содержит 0.3-0.5 мас.% MnO и 0.7-1.0 мас.% TiO₂. В одном анализе отмечено 1.3 мас.% PbO и 0.3 мас.% CuO (табл. 3).

Таблица 3. Результаты измерений химического состава магнетита.

№	FeO	TiO ₂	MnO	MgO	PbO	CuO
1	89,08	0,75	0,46	0	0,16	0
2	76,91	0,8	0,32	0	0,39	0,11
3	71,23	1,02	0,46	0,23	1,34	0,28

В образце встречаются округлые образования, сложенные несколькими минералами. Они хорошо заметны на полированной поверхности, выделяясь высоким отражением. На BSE изображении (рис. 7 и 8) видно зональное строение таких образований. Внутренняя часть в основном сложена хлоридом меди (нантокит?), иногда с мелкими включениями ченита CuPb₄(SO₄)₂(OH)₆ (до 3 мкм в диаметре) и фазой с составом Cu – 57 мас.%, Cl – 16.8, O – 17.37 мас.%. Внешняя зона сложена халькозином (Cu₂S) или джарлеитом (Cu₃₁S₁₆), который содержит до 0.7 мас. % свинца. Округлая форма этих образований может свидетельствовать о существовании расплава богатого хлоридом меди наряду с силикатным расплавом.

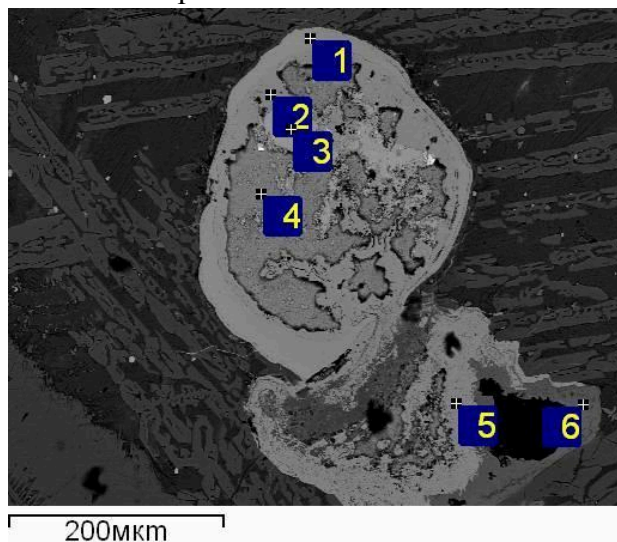


Рис. 6. BSE изображение; цифрами отмечены точки анализов: 1 - джарлеит, 2,3,5 - медь, 4 - нантокит, 6 - техногенная фаза.

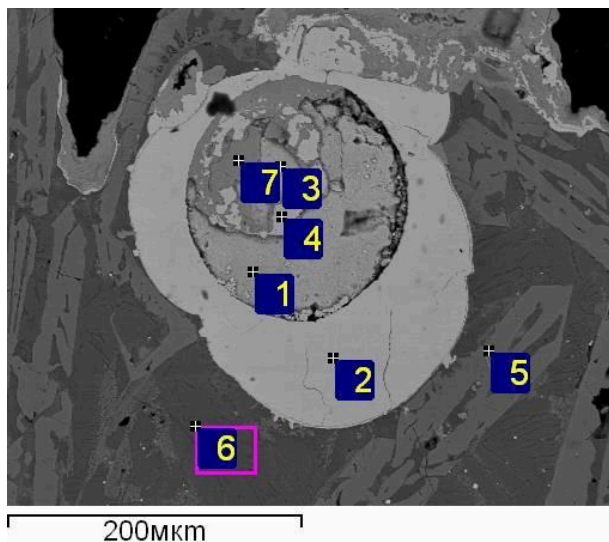


Рис. 7. BSE изображение; цифрами отмечены точки анализов: 1,3-нантокит, 2-джарлеит, 4-медь, 5-фаялит, 6-геденбергит, 7-неизвестная фаза Cu, Cl и O.

Самородная медь содержится во внутренних зонах округлых полиминеральных образований (рис.6, рис.7), а также образует самостоятельные выделения небольшого размера (рис.8). Из значимых примесей она содержит примесь Pb (0.6-0.9 мас. %).

Стекло заполняет пространство между остальными минералами (рис.8) и содержится в многочисленных включениях в фаялите (рис.4). Его состав отличается очень высоким содержанием железа (26.4-29.7 мас.% FeO), низким содержанием кремнезема (44.8-49.5 мас. %) и глинозема (2.5-5.0 мас.%), высоким содержанием оксида калия (0.5-2.2 мас. %), P₂O₅ от 1.0 до 1.4 мас.% и хлора 0.1-1.4 мас. %.

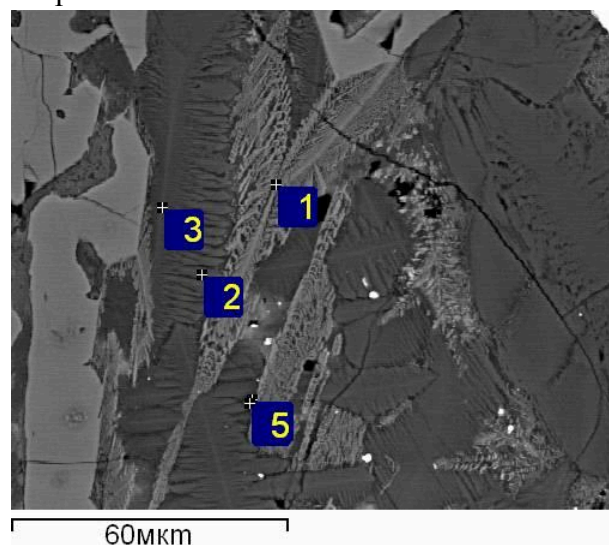


Рис. 8. BSE изображение; цифрами отмечены точки анализов: 2,3-стекло, 5-медь.

Таблица 4. Результаты измерений химического состава стекла.

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	CuO	P ₂ O ₅	Cl	Total
1	49.38	0.37	4.99	26.19	1.15	0.41	11.45	2.48	2.24	1.47	0.00	1.42	0.37	101.91
2	47.86	0.45	3.97	26.37	0.71	0.70	13.87	1.54	1.66	0.42	0.15	1.33	0.28	99.35
3	47.21	0.28	4.70	27.06	0.99	0.80	11.63	5.19	1.83	1.07	0.18	1.42	1.38	103.80
4	49.48	0.28	4.67	29.01	0.94	1.04	12.01	0.97	1.75	0.00	0.21	1.08	0.08	101.54
5	45.78	0.35	2.70	27.93	0.61	0.65	16.93	1.17	0.78	0.08	0.08	1.03	0.24	98.32
6	44.78	0.33	2.53	29.67	0.89	0.05	17.71	0.73	0.53	0.74	0.00	1.15	0.09	99.20

Formation conditions

Температура кристаллизации расплава при давлении 1 атм, оценивалась несколькими способами. Состав расплава принят как среднее из шести анализов стекла. Равновесие расплав-оливин оцененное по 17 различным моделям в программе Petrolog-3.1.1.3 [Danyushevsky, Plechov, 2011] показывает диапазон расчетной температуры от 621 до 1084°C. Расчетная магнезиальность оливина варьирует от 6.3 до 75.8. Оптимальное соответствие состава оливина и температуры получилось в моделях [Ford et al., 1983] и [Danyushevsky, 2001] - 840.1°C и Fo_{18.1}. Для равновесия расплав-клинопироксен наиболее удовлетворительная оценка температуры получается в модели [Ariskin et al., 1993] - 1061.3 °C при магнезиальности клинопироксена 16.43. Очевидно, что оценка температуры по равновесиям минерал-расплав является приблизительной, поскольку 1) состав расплава сильно отличается от тех расплавов, по которым производились калибровки моделей; 2) в изученных стеклах присутствует значительное количество хлора, которое не описывается существующими моделями.

Температура равновесия клинопироксен-оливин, оцененная по модели [Loucks, 1996], получилась 1224°C.

Сертификат составлен: 02 мая 2024 г.

Литература:

- Ariskin, A. A., Frenkel, M. Y., Barmina, G. S., & Nielsen, R. L. (1993). COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes. *Computers & Geosciences*, 19(8), 1155-1170.
- Danyushevsky, L. V. (2001). The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 110(3-4), 265-280.
- Danyushevsky, L. V., & Plechov, P. (2011). Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(7).
- Ford, C. E., Russell, D. G., Craven, J. A., & Fisk, M. R. (1983). Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe²⁺, Ca and Mn. *Journal of Petrology*, 24(3), 256-266.
- Loucks, R. R. (1996). A precise olivine-augite Mg-Fe-exchange geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125(2), 140-150.