

УДК 069.8 + 543.422 + 620.179

ЭЙЛАТСКИЙ КАМЕНЬ – РУДА ЭПОХИ РАННЕГО МЕТАЛЛА. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЗЕЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ НЕРАЗРУШАЮЩИХ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ

Н.А. Громалова, П.А. Чехович, О.А. Набелкин¹

С помощью рентгенофлуоресцентного и микрозондового рентгеноспектрального анализаторов выполнены определения химического и минерального состава в образце эйлатского камня. Единственное в мире местонахождение этого редкого минерального агрегата расположено в южной части пустыни Арава, во впадине Тимна, в 25 км к северу от г. Эйлат (Израиль). Этот экспонат интересен не только как минералогический образец. Он имеет большое историко-культурное значение, поскольку в регионе, из которого он происходит, отмечены наиболее ранние свидетельства освоения человеком минеральных ресурсов, хронологически относящиеся к эпохе раннего металла – одному из переломных моментов в истории человеческой цивилизации. Полигенная медно-марганцевая минерализация во впадине Тимна формировалась, по меньшей мере, в течение трёх разновозрастных циклов, охватывающих продолжительный отрезок времени от позднего докембрия до раннего мела. В прожилках исследованного образца диагностированы хризоколла, малахит и кальциопетерсит. Вмещающая матрица характеризуется повышенным содержанием оксидов марганца, меди и свинца.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентная спектроскопия, электронно-зондовый микроанализ, портативные анализаторы, музейные фонды, эйлатский камень, хризоколла, малахит.

EILAT STONE AS AN ORE OF EARLY METAL AGE. THE DIAGNOSTICS OF GEOLOGICAL SPECIMENS FROM MUSEUM COLLECTIONS BY NON-DESTRUCTIVE EXPRESS ANALYSIS

N.A. Gromalova¹, Ph.D., P.A. Chekhovich¹, Dr. Sci (Geol.), O.A. Nabelkin²

¹ Lomonosov Moscow State University (Earth Science Museum)

² Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements

A newly acquired museum specimen, the Eilat Stone, have been studied by application of handheld X-Ray fluorescence analyzer and desktop scanning electron microscope with energy dispersive X-ray microanalyzer as well. Eilat Stone is also known as the King Solomon's Stone. It is a green and blue heterogeneous mixture of several secondary copper minerals including chrysocolla, malachite, pseudomalachite, azurite, turquoise and others. The world's only location of this rare mineral aggregate is close to Eilat, Southern District, Israel, in Timna National Park. This specimen is interesting not merely as mineral substance. It is of great historical and cultural importance, since in the area in which rock was sampled, the earliest evidences of mining activities were found. This historical period refers chronologically to the Early Metal Age, one of the tipping points in the human civilization. A polygenetic and polycyclic copper-manganese mineralization in the Timna Valley was developed over an extended period of time from the Late Precambrian to the Lower Cretaceous. In the stringers of the analyzed sample

¹ Громалова Наталья Александровна – к.г.-м.н., с.н.с. Музея землеведения МГУ, gromalnat@mail.ru; Чехович Петр Андреевич – д.г.-м.н., зав. сектором минерогении и истории Земли Музея землеведения МГУ, p.chekhovich@gmail.com; Набелкин Олег Анатольевич – зав. лабораторией рентгеноспектрального флуоресцентного анализа Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ).

we have identified chrysocolla, malachite, and calciopetersite. The matrix is composed of Cu-Mn oxides with Pb admixture.

Keywords: *X-ray fluorescence spectroscopy, electron probe microanalysis, handheld analyzers, investigations of scientific collections, museum funds, Eilat stone, chrysocolla, malachite.*

Введение. В 2018 г. в основной фонд Музея землеведения был принят редкий геологический образец, переданный в качестве дара от А. Живковича, сотрудника Университета имени Бен-Гуриона в Негеве (Беэр-Шева, Израиль). Международное название этого минерального агрегата, относимого в некоторых классификациях к ценным ювелирным материалам, – «эйлатский камень», или, по коммерческой терминологии, «эвен-эйлат». Место отбора образца – впадина Тимна, расположенная в пустыне Арава (в некоторых топонимических источниках – Вади-эль-Араба), к югу от Мёртвого моря и в 25 км к северу от города Эйлат (Израиль). Впадина Тимна – единственное в мире местонахождение эйлатского камня.

Этот музейный предмет интересен не только как минералогический образец. Он имеет большое историко-культурное значение, поскольку в регионе, из которого он происходит, отмечены наиболее ранние свидетельства освоения человеком минеральных ресурсов, хронологически относящиеся к эпохе раннего металла – одному из переломных моментов в истории человеческой цивилизации.

Историко-археологические данные. В Тимне и на прилегающих территориях археологическими исследованиями выявлены одни из самых ранних исторических свидетельств добычи руды и освоения полного металлургического цикла производства меди. Современными исследователями они датируются IV тысячелетием до н.э. [1, 6, 11]. Полагают, что эти технологии зародились здесь ещё раньше – в среде культур позднего неолита. Наибольшего размаха добыча руды достигла здесь несколько позднее – в XIV–XII вв. до н.э. (в эпоху древнеегипетского «Нового царства») [14] и с некоторыми перерывами продолжалась вплоть до средних веков. Отработка месторождений велась преимущественно за счёт зоны окисления [5], в которой содержались самые богатые руды – легко восстанавливаемые оксиды меди.

В 30–50-х гг. прошлого века многие историки пытались соотносить археологические памятники Тимны и её окрестностей с библейскими текстами, в которых упоминались знаменитые «копи царя Соломона», легендарного правителя Израиля, управлявшего страной в начале и середине X в. до н.э. Эти памятники были открыты в результате масштабных экспедиционных исследований известного археолога-библеиста Нельсона Глюка (Nelson Glueck) [8, 9, 10]. Они вполне обоснованно трактовались им как постройки медеплавильного назначения и горнопроходческие выработки (рис. 1А и 1Б), однако были ошибочно датированы временем правления Соломона и более поздними историческими периодами [6]. Сейчас представления Н. Глюка кардинально пересмотрены.

В новейшее время разработка месторождения в Тимне возобновлялась в 50-е гг. XX столетия, но вскоре она была практически полностью прекращена в связи с истощением запасов и нерентабельностью добычи. В 80-е годы предпринимались попытки разрабатывать оставшиеся залежи в качестве сырья для производства химических удобрений. В 90-е годы в этом районе был создан Национальный Парк Тимна, ставший популярным туристическим объектом. В настоящее время все геологические изыскания, связанные с отбором проб, здесь запрещены. Исследованный образец является одним из последних, легально добытых в Тимне. В его качестве Музей землеведения располагает, возможно, одним из первых рудных полезных ископаемых в истории цивилизации.

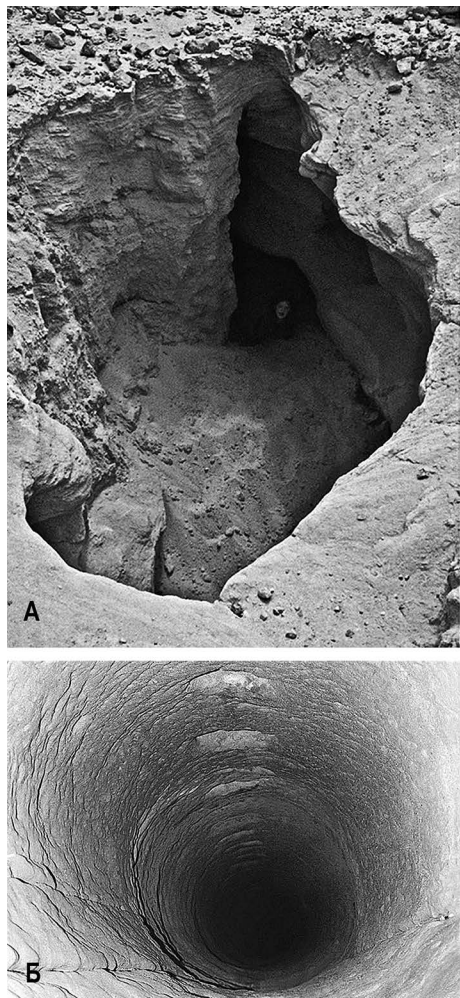


Рис. 1. Древние шахтные выработки различного возраста, вскрытые археологическими раскопками в Тимне [6]: А – шахта с широким входом неправильной формы (IV тысячелетие до н.э., энеолит); Б – шахта цилиндрической формы со следами вырубленных ступеней, глубина 42 м (II тысячелетие до н.э., средний бронзовый век).

ностям неразрушающих аналитических методов, позволяющих изучать вещественный состав материала без специальной пробоподготовки, что является чрезвычайно актуальным для музейного дела. К таким методам, прежде всего, относятся рентгенофлуоресцентная спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ. В ходе исследований предпочтение преимущественно отдавалось портативному оборудованию, что позволяло получать высокоточные экспресс-определения.

² См. рис. на с. 2 обложки журнала.

Геологическая обстановка. Полигенная медно-марганцевая минерализация во впадине Тимна формировалась по меньшей мере в течение трёх разновозрастных циклов, охватывающих продолжительный отрезок времени от позднего докембрия до раннего мела. Она приурочена к нескольким региональным несогласиям [15]: 1) раннекембрийский пенеплен, сформированный на породах кристаллического фундамента Аравийско-Нубийского щита и залегающий в основании фанерозойского чехла (рис. 2)²; эта поверхность фиксирует завершающие фазы Панафриканского орогенеза; 2) раннемеловое несогласие, разделяющее кембрийские и нижнемеловые отложения (рис. 3); эта граница с возрастом ~ 140 млн лет отражает эпоху регионального поднятия и размыва, сопровождавшуюся интенсивными магматическими и вулканическими проявлениями; 3) олигоценовое несогласие, выраженное в виде пенеплена [7] на разновозрастных породах – от эоцена до докембрия, перекрытых слоями миоцена; эта поверхность маркирует эпоху поднятий (~35 млн лет), предшествовавших расколу Африкано-Аравийской плиты и образованию трансформы Мёртвого моря [13]. В неогене все комплексы осадочного чехла испытали воздействие гидротермальной деятельности, связанной с формированием этой разрывной структуры [15].

Аналитические методики. Планомерные исследования фондовых коллекций и новых поступлений минералого-петрографических материалов проводятся в Музее земледования МГУ на протяжении последних нескольких лет. При этом приоритет отдаётся наиболее современным разновидностям



Рис. 2. Раннекембрийская поверхность выравнивания (отмечена стрелками) на породах кристаллического фундамента в восточном борту долины Арава [15].



Рис. 3. Раннемеловое (аптское) несогласие между отложениями среднего кембрия (1) и раннего мела (2). Слейвс-Хилл, Тимна [15].

Применение этих инновационных технологий зачастую позволяло непосредственно изучать музейные предметы, не изымая их из экспозиции. Так, в частности, обстояло дело при исследовании крупногабаритных (весом более 200 кг) раритетных образцов окаменелой древесины с плато Колорадо (Аризона, США). С помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора X-MET 7500 в этих образцах удалось диагностировать богатую редкометальную минерализацию (лантан, церий), а также выявить присутствие бескремниевых (несиликатных) нормативных минералов – барита (BaSO_4), витерита (BaCO_3), целестина (SrSO_4), стронцианита (SrCO_3), марганецсодержащего кальцита, оксидов железа и марганца [2, 4]. Это привело к переатрибуции коллекционных образцов, которые первоначально определялись как «silicified wood», т. е. псевдоморфозы минералов кремнезёма по древесной ткани.

С использованием перечисленных методик был также диагностирован состав ранне-диагенетической кремнисто-железистой септарии из плейстоценового флювиогляциала Восточно-Европейской платформы, тосканского ландшафтного мрамора из мел-эоценового флиша Северных Апеннин, аметистовой друзы из раннемеловых базальтов группы Сьерра-Жераль (Бразилия) [2]. В ряде случаев проводились более углубленные исследования на стационарном оборудовании. Так, на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) был выполнен рентгеноструктурный анализ (монокристалльная дифрактометрия) кристаллов пирита из необычных биоморфоз по белемнитовым ростам из нижнемеловых отложений Северного Кавказа [3].

Результаты исследований. Изученный образец представляет породу брекчиевидного облика (рис. 4)³, которая пронизана сетью зелёно-голубых прожилков, заполненных смесью вторичных минералов меди: малахита, азурита, хризоколлы, бирюзы и некоторых других. Такие литологические разности обычно залегают на закарстованной поверхности пачки песчаных доломитов, слагающих карбонатно-терригенную формацию Тимна кембрийского возраста. Этот интервал разреза разбит густой сетью наложенных тектонических трещин с интенсивной эпигенетической минерализацией с возрастом 13–15 млн лет [12].

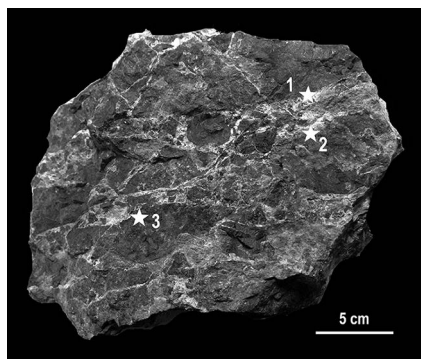


Рис. 4. Образец эйлатского камня, по которому выполнялись экспресс-определения элементного состава в зонах (1–3) с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора.

С помощью рентгенофлуоресцентного анализатора X-MET 7500 (Oxford Instruments) были выполнены определения химического состава в визуально различимых зонах образца: прожилках зелёно-голубоватого цвета (1), области перехода светло-коричневого тона (2) и тёмно-коричневой матрице (3). Вторичные изменения характерны для светло-коричневой и зелёной областей, тёмно-коричневая матрица не изменена. Установлены повышенные содержания CuO от 16,11 до 42,14 мас.% для переходной зоны и области зелёных прожилков. Содержание CuO в прожилках выше переходной зоны, для последней характерно присутствие примеси P₂O₅ до 8,38 мас. %. Содержание Al₂O₃ варьирует от 13,96 до 5,588 мас. % в переходной зоне и прожилках, соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Химический (мас.%) состав в локальных зонах образца по данным рентгенофлуоресцентного анализа

№ лок. зоны	1	2	3
Al ₂ O ₃	5.58	13.96	3.88
SiO ₂	33.97	37.38	19.81
P ₂ O ₅	5.91	8.38	1.02
MnO	1.70	3.95	39.00
Fe ₂ O ₃	1.55	1.24	5.05
CuO	42.14	16.11	18.39
PbO	1.71	2.39	12.11
Сумма	92.55	83.42	99.27

³ См. рис. на с. 2 обложки журнала.

По результатам исследования на оптическом микроскопе «Science ADL-601P» (Bresser GmbH) при 50–100-кратном увеличении в образце выявлены различающиеся по составу области, в пределах которых на электронно-зондовом микроанализаторе Camebax Microbeam были выполнены 490 элементоопределений в локальных зонах (рис. 5, табл. 2; приведены типичные содержания). Анализ проводился в дифференциальном режиме амплитудной дискриминации сигнала при ускоряющем напряжении – 20 кВ и токе электронного пучка – 30 нА; диаметр пучка составлял 3 мкм.

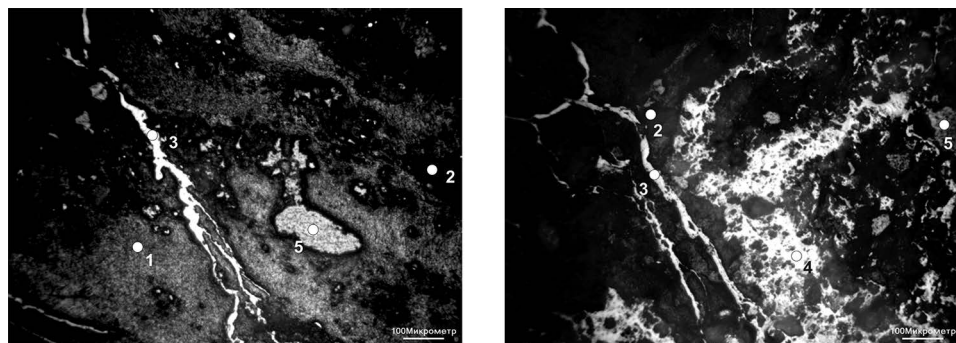


Рис. 5. Точки определений элементного состава (см. табл. 2) в образце медно-марганцевой руды (эйлатский камень). Впадина Тимна.

Таблица 2. Химический (мас. %) и минеральный составы в локальных зонах образца по данным электронно-зондового микроанализа

Точка №	1	2	3	4	5
мин. фаза	матрица Mn-Cu состава	хризоколла	малахит	кальцио- петерсит ?	кварц
MgO	0,04	0,12	0,03	0,06	нпо
Al ₂ O ₃	1,81	3,82	0,42	0,54	нпо
SiO ₂	12,68	37,61	0,39	1,24	99,89
SrO	0,05	0,04	нпо	0,06	нпо
P ₂ O ₅	нпо	нпо	нпо	26,93	нпо
SO ₃	нпо	0,08	нпо	0,29	0,01
K ₂ O	0,37	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	0,10	0,55	0,03	8,45	нпо
TiO ₂	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MnO	39,99	0,08	0,03	0,04	нпо
Fe ₂ O ₃	3,93	нпо	нпо	нпо	0,02
CuO	13,10	46,93	82,01	54,91	0,25
ZnO	0,09	нпо	0,07	нпо	нпо
PbO	3,99	нпо	0,65	нпо	нпо
Сумма	76,16	89,30	83,62	92,52	100,17

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения (<0,01%).

Основная матрица (точка 1) сложена тонкозернистым агрегатом марганцево-медистого состава с обширной минерализацией хризоколлы (2). В матрице равномерно распределены прожилки с медной минерализацией, представленной малахитом (3) и, вероятно, кальциопетерситом $\text{CaCu}_6(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (?) (4), а также сферoidalные микровключения кремнезёма (5) (см. рис. 5).

Задачей дальнейших исследований является уточнение диагностики минеральных фаз, оптимизация программ расчёта их состава и сопоставление полученных результатов с опубликованными ранее данными минералого-геохимического изучения вмещающих пород и руд парка Тимна и его окрестностей. Прорабатываются вопросы, связанные с дальнейшим расширением музейной коллекции минералогических образцов из этого региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авилова Л.И.* Модели металлопроизводства на Ближнем Востоке (энеолит – средний бронзовый век) // Археология, этнография и антропология Евразии. 2009, 3 (39), с. 50–58.
2. *Громалова Н.А., Чехович П.А.* Минералого-геохимическое изучение материалов из музейных коллекций методами неразрушающего экспресс-анализа // Жизнь Земли. 2016. Т. 38, № 2. С. 167–175.
3. *Громалова Н.А., Чехович П.А., Аксёнов С.М., Никишаева Н.Д.* Пиритовые конкреции из нижнемеловых отложений Северного Кавказа: первые результаты изучения новой музейной коллекции // Жизнь Земли. 2017. Т. 39, № 4. С. 392–402.
4. *Громалова Н.А., Набелкин О.А., Чехович П.А., Иванова Т.К.* Неразрушающий элементный анализ в практике естественнонаучного музея. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия образцов минерализованной древесины из Аризоны, США // История техники и музейное дело. Мат. IX Междунар. науч.-практич. конф. Т. 8. М.: Политехнический музей, ИИЕТ РАН, Ассоциация АМНИТ, 2016. С. 97–101.
5. *Коротченко Н.А., Черноусов П.И.* Metallurgy of the Bronze Age // Metallurg. 2008. № 7. С. 72–77.
6. *Avner U.* Egyptian Timna – Reconsidered // Ancient Near Eastern Studies. Supplement 45. Unearthing the Wilderness. Studies on the History and Archaeology of the Negev and Edom in the Iron Age / Ed. by J.M. Tebes. Leuven-Paris-Walpole. 2014. P. 103–162.
7. *Avni Y., Segev A., Ginat H.* Oligocene Regional Denudation of the Northern Afar dome: Pre- and Syn-breakup Stages of the Afro-Arabian Plate // Geol. Soc. America Bull. 2012. V. 124 (11/12). P. 1871–1897. DOI 10.1130/B30634.1.
8. *Glueck N.* Some Edomite Pottery from Tell el-Kheleifeh // Bulletin of American Schools of Oriental Research, 1967. V. 188. P. 8–38.
9. *Glueck N.* The Archaeological History of the Negev // Hebrew Union College Annual, 1961. V. 32. P. 11–18.
10. *Glueck N.* The Other Side of the Jordan. Cambridge, MA: American Schools of Oriental Research, 1970.
11. *Hauptmann A., Begemann F., Heitkemper E., Pernicka E., Schmitt-Strecker S.* Early copper production at Feinan, Wadi Arabah, Jordan: The composition of ores and copper // Archaeomaterials. 1992. V. 6. P. 1–33.
12. *Kohn, B., Weissbrod, T.* Fission track dating of authigenic apatite in Cambrian sediments, southern Israel: implications for timing of initiation of the Dead Sea transform // Nuclear Tracks and Radiation Measurements. 1993. V. 21. P. 595.
13. *Mart Y. and Horowitz A.* The Tectonics of the Timna Region in Southern Israel, and the Evolution of the Dead Sea Rift // Tectonophysics. 1981. V. 79. P. 165–199.

14. Rothenberg, B. The Egyptian Mining Temple at Timna: Inst. Archaeo-Metallurgical Studies, Univ. College London, 1988. 317 p.
15. Segev A. Field trip 6. Major unconformities in the stratigraphic succession in the Timna-Eilat region and their relation to copper and manganese mineralization cycles // Israel Geological Society Meeting, Eilat, At Eilat, 2016. Volume: Field trips guide. P. 154–188.

REFERENCES

1. Avilova L.I. Metal-manufacturing models in the Middle East (Eneolite – the Bronze Age). *Archaeology, ethnography and anthropology of Eurasia*. **3** (39), 50–58 (2009) (in Russian).
2. Gromalova N.A., Chekhovich P.A. Mineralogical and geochemical investigation of museum specimens through non-destructive express analysis. *Zhizn' Zemli*. **38** (2), 167–175 (2016) (in Russian).
3. Gromalova N.A., Chekhovich P.A., Aksenov S.M., Nikishaeva N.D. Pyrite nodules from Lower Cretaceous sequences of the northern Caucasus: investigation of the latest museum collection. *Zhizn' Zemli*. **39** (4), 392–402 (2017) (in Russian).
4. Gromalova N.A., Nabelkin O.A., Chekhovich P.A., Ivanova T.K Non-destructive element analysis in natural history museum practice. X-ray spectrometry of mineralized wood samples from Arizona, USA. *History of technology and museum experience*. Proc. of the 9th Int. Sci. Conf. **8**. P. 97–101 (Moscow: IET RAN, AMNIT Accosiate., 2016) (in Russian).
5. Korotchenko N.A., Chernousov P.I. Metallurgy of bronze age. *Metallurgist*. **7**, 72–77 (2008). (in Russian).
6. Avner U. Egyptian Timna – Reconsidered. *Ancient Near Eastern Studies. Supplement 45. Unearthing the Wilderness. Studies on the History and Archaeology of the Negev and Edom in the Iron Age*. P. 103–162 (Leuven-Paris-Walpole, 2014).
7. Avni Y., Segev A., Ginat H. Oligocene Regional Denudation of the Northern Afar dome: Pre- and Syn-breakup Stages of the Afro-Arabian Plate. *Geol. Soc. America Bull.* **124** (11/12), 1871–1897 (2012). DOI 10.1130/B30634.1.
8. Glueck N. Some Edomite Pottery from Tell el-Kheleifeh. *Bulletin of American Schools of Oriental Research*. **188**, 8–38 (1967).
9. Glueck N. The Archaeological History of the Negev. *Hebrew Union College Annual*. **32**, 11–18 (1961).
10. Glueck N. *The Other Side of the Jordan*. 260 p. (Cambridge, MA, American Schools of Oriental Research, 1970).
11. Hauptmann A., Begemann F., Heitkemper E., Pernicka E., Schmitt-Strecker S. Early copper production at Feinan, Wadi Arabah, Jordan: The composition of ores and copper. *Archaeomaterials*. **6**, 1–33 (1992).
12. Kohn B., Weissbrod T. Fission track dating of authigenic apatite in Cambrian sediments, southern Israel: implications for timing of initiation of the Dead Sea transform. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. **21**, 595 (1993).
13. Mart Y. and Horowitz A. The Tectonics of the Timna Region in Southern Israel, and the Evolution of the Dead Sea Rift. *Tectonophysics*. **79**. 165–199 (1981).
14. Rothenberg B. *The Egyptian Mining Temple at Timna: Inst. Archaeo-Metallurgical Studies*, 317 p. (Univ. College London, 1988).
15. Segev A. Field trip 6. Major unconformities in the stratigraphic succession in the Timna-Eilat region and their relation to copper and manganese mineralization cycles. *Israel Geological Society Meeting, Eilat, At Eilat*. Volume: Field trips guide. P. 154–188. (2016).