

УДК 904+553.411(470+571)

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ЗОЛОТОЙ ФОЛЬГИ  
ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ АЛТАЯ, УРАЛА, ПОДОНЬЯ  
(ПО ДАННЫМ ICP-MS И XRF)**

**В.В. Зайков<sup>1,2</sup>, К.А. Филиппова<sup>1</sup>, В.Н. Удачин<sup>1,2</sup>, Е.В. Зайкова<sup>1</sup>,  
М.А. Рассомахин<sup>3</sup>, Ю.Д. Крайнев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс; [zaykov@mineralogy.ru](mailto:zaykov@mineralogy.ru)

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

<sup>3</sup> Ильменский государственный заповедник, г. Миасс

**COMPARATIVE ANALYSIS OF COMPOSITION OF GOLD FOIL FROM  
ARCHAEOLOGICAL MONUMENTS OF ALTAI, URALS, AND DON REGION:  
ICP-MS AND XRF DATA**

**V.V. Zaykov<sup>1,2</sup>, K.A. Filippova<sup>1</sup>, V.N. Udachin<sup>1,2</sup>, E.V. Zaykova<sup>1</sup>, M.A. Rassomakhin<sup>3</sup>, Yu.D. Kraynev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Mineralogy UB RAS, Miass; [zaykov@mineralogy.ru](mailto:zaykov@mineralogy.ru)

<sup>2</sup> South Ural State University, Miass

<sup>3</sup> Imeny State Reserve, Miass

Изучен состав золотой фольги из археологических памятников Алтая, Урала и Подонья методами масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и рентгенофлуоресцентным (XRF). На Алтае и Урале золотая фольга артефактов характеризуется повышенными содержаниями Pt 54–315 г/т и Pd 3–13 г/т, а в фольге памятников Подонья существенно ниже (Pt 3–24 и Pd 0.5–1 г/т). Это объясняется использованием при изготовлении золотой фольги на Алтае и Урале россыпного золота, содержащего платиноиды. Алтайская фольга выделяется повышенным содержанием Zn и Pb, что обусловлено использованием древними ювелирами золота из зон окисления колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая.

Илл. 2. Табл. 3. Библ. 30.

*Ключевые слова:* археологические памятники, золото, серебро, медь, платина, палладий, платиноиды, Алтай, Урал, Подонье.

The composition of gold foil from archaeological monuments of Altai, Urals and Don region was studied with ICP-MS and XRF. The foil from the Altai and Uralian monuments is characterized by the higher contents of Pt (54–315 ppm) and Pd (3–13 ppm) in comparison with that from the Don region (3–24 ppm Pt, 0.5–1 ppm Pd). This difference is explained by production of the Altai and Urals foil from PGM-bearing placer gold. The Altai foil, which was made by ancient jewelers from gold extracted from oxidation zones of massive sulfide polymetallic deposits of Rudny Altai, has the higher Zn and Pb contents and.

Figures 2. Tables 3. References 30.

*Key words:* archaeological monuments, gold, silver, copper, platinum, palladium, platinum group minerals, Altai, Urals, Don region.

**Введение**

Изучение состава золотой фольги из археологических памятников, кроме химического способа, обычно проводится рентгеноспектральным и рентгенофлуоресцентным методами (Smith, Riv-

ers, 1995; Тишкин, Хаврин, 2006; Рид, 2008; Юминов и др., 2009; Сапрыкина, 2014). Однако полученные данные отражают преимущественно только содержания Au, Ag, Cu и не раскрывают другие геохимические особенности исследуемого материала. Авторы провели исследование фольги архео-

логических памятников Алтая, Урала и Подонья методом ICP-MS, позволяющим определить более широкий спектр элементов. Для сравнения выполнено исследование состава фольги методом XRF.

### Материал для исследований

Золотая фольга исследована из курганов раннего железного века на Алтае (Ханкаринский Дол, Инской Дол), Урале (Прохоровка, Магнитный) и Подонье (Колбино). Для сравнения с самородным золотом рудных месторождений изучались образцы из месторождений Таш-Тау и Красная жила (Башкортостан) и Александровской россыпи (Южное Зауралье). Список проб и авторов коллекций приведены в таблице 1, расположение проб – на рисунке 1.

Фольга представляет собой пластинки размером 1–2 см<sup>2</sup> толщиной 0.05–0.3 мм. В большинстве случаев она являлась элементом нашивок, подвесок, обличовок деревянных шкатулок. Фольга крепилась к одежде или деревянным предметам с помощью клея и гвоздиков. Образцы из месторождений представлены кристаллами размером 0.5–1 мм (Красная жила), зёрнами и выделениями размером 2–10 мм (Таш-Тау и Александровская россыпь). Характеристика золота из месторождений заимствована из опубликованных ранее работ (Зайков, 2006; Анкушев и др., 2009). Всё археологическое золото содержит медь в количестве более 2 мас. % и является легированным (Зайков и др., 2016б), а золото из месторождений имеет содержания меди 0.1–0.2 мас. % и относится к самородному металлу.

### Аппаратура и методы исследования

Предварительные исследования золотой фольги проведены В.В. Зайковым на оптическом микроскопе OLYMPUS для выявления строения агрегатов и наличия микровключений. Составы фольги и микровключений платиноидов исследованы разными методами.

**ICP-MS.** Микроэлементный анализ подготовленных растворов выполнен в Институте минералогии УрО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Agilent 7700х (Япония), аналитики К.А. Филиппова, М.С. Свиренко. Чистота аргона во всех измерениях была не ниже 99.996 %. Калибровку при-

бора выполняли с использованием стандартных мультиэлементных растворов фирмы Agilent и ГСО для всей шкалы масс анализируемых элементов. Растворение золотой фольги проведено в концентрированном водном растворе смеси соляной и азотной кислот («царской водке»). Пробы дважды упаривались с концентрированной HNO<sub>3</sub> в кварцевых тиглях до «влажных солей». Полученные осадки растворяли в горячей 0.5 н HNO<sub>3</sub> и сводили к объёму 25–100 мл, в зависимости от величины взятой навески. Растворы проб были прозрачные, жёлтого цвета различной интенсивности, с нерастворившимся остатком и фильтровались через беззольный фильтр. Собранные нерастворившиеся остатки были высушены и взвешены. Все кислоты исходной квалификации «о.с.ч.» были дополнительно очищены на установке дистилляции BSB-939-IR (Berghoff, Германия). Для разбавления использовали деионизированную воду (установка MilliQ, Millipore, США).

Схема анализа включала: анализ градуировочных растворов с построением градуировочных прямых по двум точкам концентраций 1 и 100 мкг/л; анализ «холостой» пробы (проба, прошедшая все последовательно указанные процедуры); анализ проб с включением замера градуировочного раствора в середине измеряемой партии проб. Данные пробоподготовки для анализа золотой фольги методом ICP-MS приведены в таблице 2.

Для метрологического контроля качества анализа в качестве внешнего стандарта использовали международный стандарт базальта BCR-2. Значения относительных стандартных отклонений в процессе измерений не превышали величин, установленных для данных средств измерения.

Перед выполнением ICP-MS анализа Ю.Д. Крайневым проведена очистка золотой фольги от пленок вторичной минерализации и загрязнения. Образцы фольги толщиной 0.02–0.2 мм помещались в стеклянные колбы и заливались двухмолярным раствором соляной кислоты. Колбы устанавливались в ультразвуковую ванну УЗВ-3/100-МП-РЭЛТЕК. В процессе работы частицам золота передавалась малоамплитудная вибрация, также происходил нагрев рабочей среды до температуры ~ 50 °С. Время, необходимое для полной очистки золота, изменялось от 2 часов до 2 недель. Скорость очистки сильно зависела от толщины пластин: тонкие быстро разрушались на мелкие частицы, что способствовало более интенсивным ко-

Таблица 1

## Характеристика мест отбора проб

Table 1

## Characteristics of sampling areas

№ п/п	№ образца	Место взятия	Датировка памятников, возраст руд	Авторы коллекций
1	ИД 1-2-4	Инской Дол, Алтай	IV – начало III вв. до н.э.	Дашковский П.К., Алтайский госуниверситет, г. Барнаул
2	ИД 3-23			
3	ИД 4-2			
4	Хп 11-15	Ханкаринский Дол, Алтай		
5	Нп 5-22-1			
6	Нп 5-22-2	Чинеты 2, Алтай		
7	Сп 9-26			
8	Сп 24-26	Бугры, Алтай	конец IV–II в. до н.э.	Чугунов К.В., Государственный Эрмитаж, г. Санкт-Петербург
9	БуМ-1			
10	БуМ-2			
11	Pr 1+2	Прохоровка, Приуралье	IV–III вв. до н.э.	Овсянников В.В., Институт истории, языка и литературы УНЦ РАН, г. Уфа
12	Pr 8			
13	М 3-28	Магнитный, Ю. Урал	III вв. н.э.	Таиров А.Д., Южно-Уральский госуниверситет, г. Челябинск
14	Кл 7-1	Колбино, Подонье	V–IV вв. до н.э.	Гуляев В.И., Институт археологии РАН, г. Москва
15	Кл 7-2			
16	Кл 7-3-1			
17	Кл 7-3-2			
18	Кл 7-4			
19	Кл 7-5			
20	Кл 7-7			
21	Кл 18-2-1			
22	Кл 18-2-2			
23	Тр 1-РМЕ	Александровка-3, Ю. Урал	девон	Романенко М.Е., Южно-Уральский госуниверситет, филиал в г. Миассе
24	Тр 1-3-3			Юминов А.М., Южно-Уральский госуниверситет, филиал в г. Миассе
25	Тр 1-4			
26	Тр 1-12			
27	Тр 1-15			
28	ТТ 544-5	Таш-Тау, Башкортостан	девон	Зайков В.В., Институт минералогии УрО РАН
29	90113-7	Красная жила, Башкортостан		Белогуб Е.В., Институт минералогии УрО РАН

лебаниям, и, следовательно, быстрой очистке. Более толстые частицы очищались от краёв к центру, причём скорость очистки на стороне, обращённой ко дну колбы, была значительно выше. Если для очистки пробы требовалось более одного рабочего дня (6–8 часов работы ультразвуковой ванны), кислота из колбы сливалась, золото промывалось в дистиллированной воде, после чего заливало

новым раствором кислоты. Очистка всех частиц проводилась до ярко-жёлтого цвета. После очистки пробы промывались дистиллированной водой и высушивались.

**Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF).** Содержание Au, Ag, Cu, Fe, Zn определялись на РФА-спектрометре M1 MISTRAL фирмы Bruker Nano GmbH (Германия), аналитик М.А. Рассомахин. Из-

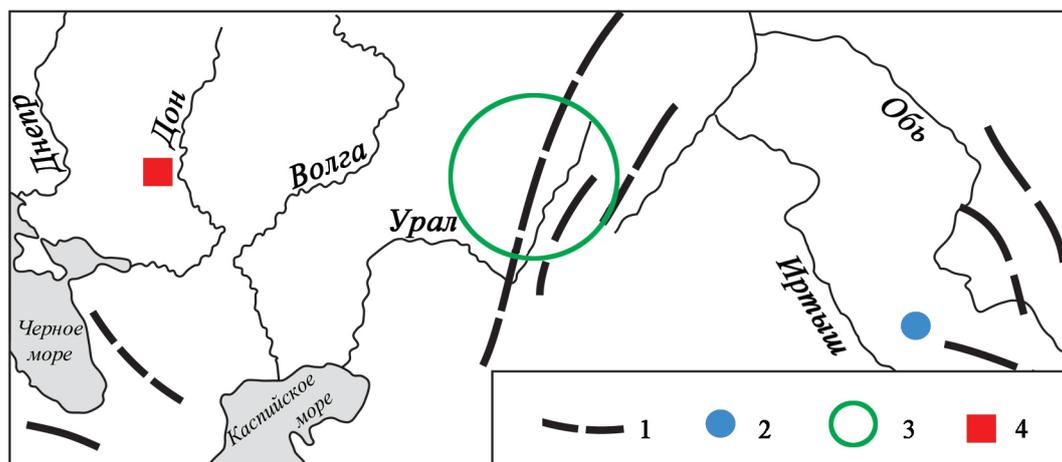


Рис. 1. Схема расположения изученных археологических памятников.

1 – офиолитовые зоны, контролирующие размещение россыпей; 2–4 – места отбора проб: 2 – Алтай, 3 – Урал, 4 – Подонье.

Fig. 1. Location of studied archaeological sites.

1 – ophiolite zones, which control the location of placers; 2–4 – sampling areas: 2 – Altai, 3 – Urals, 4 – Don region.

мерения проводились в шашках диаметром 2 см, в которые были вмонтированы кусочки очищенной от примесей фольги. Измерительная камера заполнена воздухом, без вакуумирования. Прибор позволяет измерять элементы от 22 номера (Ti и более тяжёлые), характеристическое излучение более лёгких элементов поглощается воздухом. Заявленный предел обнаружения от 50 г/т. Напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, энергетическое разрешение 135 эВ. Расчёт спектров выполнялся автоматически на соответствующем программном обеспечении. Аналогичный спектрометр использовался для исследования старинных украшений из Ярославля (Сапрыкина, 2014). Возможности применения РФА-спектрометров при исследовании археологических предметов были рассмотрены в специальном обзоре (Сапрыкина, Пельгунова, 2013).

**Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)** выполнен на приборе Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным детектором Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов) и на электронном микроскопе РЭММА-202М с энергодисперсионной приставкой LZ-5 (аналитик В.А. Котляров).

#### Краткая характеристика археологических памятников

**Алтай.** Исследована фольга из памятников двух археологических микрорайонов: Чинетского и Бугры. Курганы датированы по признакам погребального обряда и инвентаря, а также данным ра-

диоуглеродного анализа IV – началом II вв. до н.э. (Тишкин, Дашковский, 2007).

Могильник Чинеты II находится на второй надпойменной террасе р. Иня, левого притока Чарыша, и включает около 30 курганов (Дашковский, 2014). Курганы расположены цепочками меридионального направления на расстоянии 100–120 м друг от друга. Диаметр каменных насыпей 10–30 м, высота до 1 м. Исследовался материал из 7 курганов. В результате исследования были выделены три моды по содержанию золота: 72–76, 68–70, 60–66 мас. %. К первой относятся нашивки на одежде, фрагменты заколки и аппликаций головного убора. Остальные анализы сделаны по фольге.

Могильник Инской Дол. Рядом с погребённым находились керамический сосуд, железный нож, деревянная гривна, обложенная золотой фольгой, сильно корродированный железный предмет и многочисленные фрагменты золотой фольги от головного убора. Золотая фольга, по данным РСМА, имеет состав (мас. %): Au 57–77; Ag 29–36; Cu 3 (Зайков и др., 2015; 2016). В ней присутствуют овальные микровключения платиноидов размером от первых микрометров до 80 × 120 мкм. Среди них установлены минералы осмия и иридия.

Могильник Ханкаринский Дол представляет собой две параллельные цепочки из нескольких курганов. При раскопках кургана № 15 найдены предметы из золота: золотая обкладка гривны, зооморфные аппликации, нашивка и окантовка из фольги женского головного убора, восьмёркообразная

Таблица 2

## Параметры пробоподготовки для анализа методом ICP-MS

Table 2

## Parameters of sample preparation for ICP-MS

№ п/п	Номер пробы	Масса навески, г	Масса нерастворившегося остатка, г	Масса растворившейся навески, г	Объём раствора, мл
1	ИД 1-2-4	0.0071	0.0014	0.0057	15
2	ИД 3-23	0.0093	0.0026	0.0067	15
3	ИД 4-2	0.0074	0.0016	0.0058	15
4	Xn 11-15	0.0111	0.0042	0.0069	15
5	Hn 5-22-1	0.0155	0.0052	0.0103	25
6	Hn 5-22-2	0.0244	0.0075	0.0169	50
7	Cn 9-26	0.0282	0.0093	0.0189	50
8	Cn 24-26	0.0212	0.0065	0.0147	50
9	БуМ-1	0.0163	0.0028	0.0135	25
10	БуМ-2	0.0160	0.0029	0.0131	25
11	Pr 1+2	0.0286	0.0053	0.0233	50
12	Pr 8	0.0377	0.0092	0.0285	100
13	M 3-28	0.0417	0.0012	0.0405	100
14	Кл 7-1	0.0306	0	0.0306	50
15	Кл 7-2	0.0295	0.0203	0.0092	50
16	Кл 7-3-1	0.0363	0.0266	0.0097	50
17	Кл 7-3-2	0.0325	0.0295	0.0030	50
18	Кл 7-4	0.0334	0.0250	0.0084	50
19	Кл 7-5	0.0369	0.0302	0.0067	50
20	Кл 7-7	0.0383	0.0338	0.0045	100
21	Кл 18-2-1	0.0315	0.0262	0.0053	50
22	Кл 18-2-2	0.0341	0.0276	0.0065	50
23	Тр 1-РМЕ	0.0269	0	0.0269	50
24	Тр 1-3-3	0.0261	0.0011	0.0250	50
25	Тр 1-4	0.0415	0	0.0415	100
26	Тр 1-12	0.0565	0	0.0565	100
27	Тр 1-15	0.0378	0.0008	0.0370	50
28	ТТ 544-5	0.0357	0.0024	0.0333	50
29	90113-7	0.0355	0.0008	0.0347	50

*Примечание.* Исполнитель Г.Ф. Лоншачова.

*Note.* Analyst G.F. Lonshchakova.

проволочная серьга (Дашковский, Юминов, 2012). Золотые изделия имеют состав (мас. %): Au 50–74; Ag 23–43; Cu 3–4. При исследовании золотой фольги в пяти изделиях было выявлено семь включений платиноидов – осмия, рутения и иридия.

Археологический памятник Бутры включает 5 курганов. Курган № 4 имеет диаметр почти 60 м и высоту около 3 м (Тишкин, Чугунов, 2008). Все за-

фиксированные находки выявлены в ходе выборки перемешанного заполнения могильной ямы длиной 6.85 м, шириной 6 м, глубиной 4.5 м. Среди них многочисленные бляхи-нашивки и рифлёные пронызы из золотой фольги, украшавшие одежду погребённой женщины. По составу около половины проб относится к самородному золоту, в котором содержание Cu менее 2 мас. %. Вторая половина

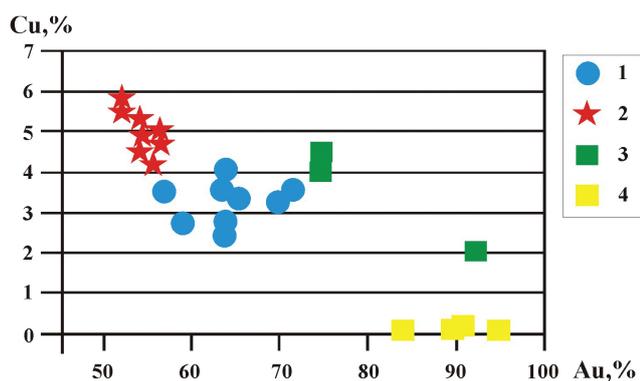


Рис. 2. Содержание Au и Cu в золотой фольге и самородном золоте, мас. %.

1–3 – золотая фольга артефактов: 1 – Алтай, 2 – Подонье, 3 – Урал; 4 – самородное золото, Урал.

Fig. 2. Au and Cu content in gold foil and native gold, wt. %.

1–3 – gold foil from archaeological monuments: 1 – Altaï, 2 – Don region, 3 – Urals; 4 – native gold, Urals.

относится к легированному золоту с содержанием Cu 2–4 мас. %.

**Урал.** Исследована фольга из двух памятников раннего железного века: Прохоровка и Магнитный. Первый датирован IV–III в.в. до н.э., второй – III в. н.э.

Могильник Прохоровка состоит из девяти курганов, образующих субмеридиональную цепочку протяжённостью 1 км (Яблонский, 2010). Могильник является эпонимным в археологии – наиболее древний этап развития сарматской культуры стал называться «прохоровским» (Мошкова, 1974). В одной из межкурганых площадок выявлены железные предметы конской упряжи, обёрнутые в золотую фольгу, состав которой и был исследован. Состав фольги (мас. %): Au 74–78; Ag 20–22; Cu 3–4; пробность 750–781.

Могильник Магнитный. Некрополь состоит из 30 грунтовых сооружений округлой, подпрямоугольной и гантелевидной формы. Было полностью исследовано самое крупное сооружение могильника (курган 21), представляющее собой округлую земляную конструкцию диаметром около 30 м и высотой почти 2 м. В могильной яме с подбоем выявлено захоронение женщины в деревянной колоде. Золотые украшения представлены бусинами, подвесками, полусферическими и треугольными нашивными бляшками. Состав золота варьирует в пределах (мас. %): Au 80–99; Ag 0–16; Cu 0–6 (Зайков и др., 2011). Включения осмия (7 зёрен) были выявлены в полусферических и треугольных бляшках.

**Подонье.** У села Колбино, близ Воронежа, выявлено 22 сооружения, из которых самый крупный курган № 18 имеет диаметр 50 м и высоту около 2 м (Савченко, 2001; Гуляев, Савченко, 2000). В нетронутой гробнице найдены могилы женщины (с богатыми украшениями) и мужчины. Наиболее значительна россыпь золотых украшений из тонкой золотой фольги с тиснёным изображением головы кабана. Всё пространство вокруг скелета было усеяно миниатюрными полусферическими нашивными золотыми бляшками (более 100 штук) – либо с двумя отверстиями по бокам, либо с петелькой на оборотной стороне. Видимо, они составляли украшение одежды или полога погребённой. Основную массу украшений при знатной покойнице представляют предметы, изготовленные специально для погребения из золотой фольги местными мастерами. И это один из важнейших результатов исследования женского погребения из кургана № 18 у села Колбино. По данным РСМА, золото имеет следующий состав (мас. %): Au 49–54; Ag 41–45; Cu 4–5.

#### Результаты исследования элементного состава золотой фольги

**XRF.** Состав фольги охватывает интервалы (мас. %): Au 50–95, Ag 4–45, Cu 1–4 (табл. 3). В пробах из археологических памятников Урала определены содержания золота 74–95 %, Алтая – 65–67 %, Подонья – 50–53 %. Содержания до чистки в кислотах и после чистки одинаковы. В числе элементов-примесей обнаружены незначительные содержания Zn и Fe (0.п мас. %). Сравнение данных РФА и РСМА показало хорошую сходимость результатов, поскольку расхождения не превышали 5 % относительных. Чёткое различие состава фольги анализированных проб показано на двойной диаграмме Au-Cu (рис. 2).

**ICP-MS.** Пробы золота из месторождений Ю. Урала и Башкортостана, а также две пробы золотой фольги из могильника Магнитный (Ю. Урал, проба М 3-28) и Подонья (проба Кл 7-1) растворились полностью или с остатком (см. табл. 2). Эти пробы характеризуются высокими содержаниями золота (84–96 мас. %), что и определило их практически полное растворение в «царской водке». Серебро, в отличие от золота, не растворяется в «царской водке» из-за образования плёнки хлорида серебра на его поверхности. Поэтому при вскрытии проб золотой фольги с высоким содержанием серебра (20–

Таблица 3

## Состав золотой фольги артефактов Алтая, Урала и Подонья

Table 3

## Composition of gold foil from archaeological monuments of Altai, Urals and Don region

Номер пробы		Алтай									
		ИД 1-2-4	ИД 3-23	ИД 4-2	Хн 11-15	Нн 5-22-1	Нн 5-22-2	Сн 9-26	Сн 24-26	БуМ-1	БуМ-2
Au	мас. %	62.3	57.3	63.7	58.9	63.6	63.6	65.4	63.4	71.5	69.8
Ag		34.5	39.3	32.3	38.4	33.8	34.0	31.3	33.1	25.0	26.9
Cu		3.2	3.1	4.1	2.7	2.6	2.5	3.3	3.5	3.5	3.3
Co	ICP-MS, г/г	0.22	1.06	0.126	0.043	0.33	1.07	0.83	0.109	0.31	0.56
Ni		24.8	21.8	18.3	9.80	19.7	10.2	62.4	34.9	41.1	67.3
Zn		45.5	1935	8.40	13.7	95.5	2295	113	56.9	52.4	120
As		2.06	10.7	1.10	3.52	3.68	19.0	3.38	0.79	1.77	3.22
Mo		<0.024	0.253	<0.024	<0.024	<0.024	1.82	<0.024	<0.024	<0.024	4.22
Cd		2.12	5.52	0.52	0.163	0.66	0.25	0.69	0.039	0.77	1.84
Sb		0.41	2.58	0.30	0.99	0.74	0.73	1.06	0.44	1.95	2.50
Tl		0.034	0.025	<0.005	<0.005	<0.005	0.013	<0.005	0.035	<0.005	<0.005
Pb		7.17	43.9	10.9	242	27.3	54.1	32.2	37.6	31.0	19.9
Bi		1.46	4.83	3.50	11.4	5.46	10.6	4.79	8.47	7.06	6.31
Se		<0.60	1.32	<0.60	0.83	0.99	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60
Te		0.062	0.26	0.060	0.089	0.032	0.040	0.041	<0.040	<0.040	<0.040
Pd		8.58	8.61	7.91	3.76	6.17	2.55	7.83	4.88	13.9	3.41
Pt		165	159	162	82.6	89.1	54.4	144	130	227	76.3

Продолжение таблицы 3

Номер пробы		Урал									
		Pr 1+2	Pr 8	M 3-28	Tr 1-PMЕ	Tr 1-3-3	Tr 1-4	Tr 1-12	Tr 1-15	ТТ 544-5	90113-7
Au	мас. %	74.6	74.3	92.2	94.9	90.7	94.4	94.2	90.7	84.1	91.0
Ag		20.8	21.3	5.8	5.0	9.2	5.4	5.3	8.5	15.8	8.7
Cu		4.0	4.4	2.0	0.1	0.1	0.06	0.08	0.04	0.1	0.2
Co	ICP-MS, г/г	0.059	0.94	0.67	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	0.018	<0.007	0.65
Ni		4.47	5.82	6.76	<0.018	<0.018	<0.018	2.34	<0.018	<0.018	<0.018
Zn		0.36	14.6	11.0	3.15	<0.080	1.09	<0.080	45.2	3291	<0.080
As		10.3	1.13	1.72	0.74	0.70	0.69	0.64	0.94	1.55	2.71
Mo		<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	0.73	0.75
Cd		<0.007	0.029	<0.007	0.031	<0.007	<0.007	0.087	0.130	6.08	0.35
Sb		0.52	0.22	0.24	0.070	<0.011	<0.014	<0.011	<0.008	0.003	5.95
Tl		<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.029	<0.005
Pb		5.55	8.80	11.5	276	12.5	50.4	<0.011	9.57	147	0.267
Bi		0.91	0.59	0.65	8.33	0.039	0.71	<0.034	0.088	0.121	0.22
Se		<0.60	<0.60	<0.60	4.20	0.39	<0.60	<0.60	<0.60	2.88	<0.60
Te		<0.040	<0.040	<0.040	0.32	0.044	0.174	0.128	0.056	0.76	0.194
Pd		7.52	8.96	18.6	0.05	<0.022	<0.022	0.30	<0.022	<0.022	<0.022
Pt		138	184	315	0.024	<0.006	0.021	0.011	<0.006	0.030	<0.006

Окончание таблицы 3

Номер пробы		<i>Подонье</i>								
		Кл 7-1	Кл 7-2	Кл 7-3-1	Кл 7-3-2	Кл 7-4	Кл 7-5	Кл 7-7	Кл 18-2-1	Кл 18-2-2
Au	мас. %	95.6	52.0	54.8	55.3	56.3	52.0	51.8	55.4	54.1
Ag		3.9	42.3	40.1	39.6	39.0	42.5	42.3	40.5	41.3
Cu		0.6	5.7	4.9	4.9	4.7	5.5	5.7	4.1	4.6
Co	ICP- MS, г/т	<0.007	<0.007	0.28	<0.007	<0.007	0.015	<0.007	<0.007	<0.007
Ni		<0.018	0.86	0.97	0.143	0.030	<0.018	<0.018	<0.018	0.265
Zn		<0.080	<0.080	79.3	<0.080	10.3	<0.080	12.5	<0.080	21.4
As		0.60	0.84	1.43	0.78	0.31	0.37	1.11	0.52	0.55
Mo		<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024	<0.024
Cd		<0.007	0.38	0.49	<0.007	<0.007	0.193	0.014	<0.007	<0.007
Sb		<0.014	<0.014	0.39	<0.014	<0.014	<0.014	0.024	<0.014	0.70
Tl		<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pb		3.35	44.6	58.9	30.2	29.0	33.5	22.9	42.8	52.9
Bi		0.79	14.0	11.7	6.27	6.68	7.64	5.49	15.9	19.2
Se		1.01	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60	<0.60
Te		<0.040	0.122	0.104	0.116	0.044	<0.040	<0.040	0.109	0.082
Pd		0.26	0.87	1.01	0.54	0.95	0.63	0.51	0.59	0.62
Pt		2.65	28.4	24.2	15.5	19.0	18.9	17.0	9.42	11.5

*Примечание.* Au, Ag, Cu – РФА, M1 Mistral, аналитик М.А. Рассомахин; *курсив* – JEOL-733, аналитик Е.И. Чурин. ICP-MS – аналитики К.А. Филиппова, М.С. Свиренко.

*Note.* Au, Ag, Cu – XRF, M1 Mistral, analyst M.A. Rassomakhin; *italics* – JEOL-733, analyst E.I. Churin. ICP-MS – analysts K.A. Filippova and M.S. Svirenko.

38 мас. %) в растворах проб присутствовал нерастворившийся остаток, имеющий состав (мас. %): Ag 75, Cl 25. Важно отметить, что в хлориде серебра присутствуют реликты золота, имеющего тот же состав, что и исходная фольга. Например, в пробе Xn 25-22 исходное золото имеет состав (мас. %): Au 63.4, Ag 33.1, Cu 3.3, а реликт золота в хлориде серебра – Au 58.1, Ag 38.9, Cu 3.0. Количество таких нерастворившихся фрагментов золота составляет порядка 5 % от объёма исходной фольги, поэтому и концентрации микроэлементов могут быть занижены из-за не полного растворения проб.

**Алтай.** Состав золотой фольги из археологических памятников Алтая характеризуется наиболее широкими диапазонами концентраций микроэлементов (табл. 3). Содержание платины изменяется в диапазоне 54–227 г/т. Наибольшие концентрации платины (227 г/т) и палладия (13.9 мг/кг) определены в фольге из археологического памятника *Бугры* (образец БуМ-1). В двух образцах золотой фольги из могильников *Инский Дол* (образец ИД 3-23) и *Ханкаринский Дол* (образец Hn 5-22-1) были определены высокие концентрации цинка 1935 г/т и 2295 г/т соответственно. Диапазон содержания Zn в остальных образцах

составил 8.4–120 г/т. Эти же два образца характеризуются повышенными концентрациями свинца и мышьяка (см. табл. 3). Ряд убывания концентраций микроэлементов: Pt–Zn–Pb–Pd–Bi–As–Cd–Sb.

**Урал.** Образцы золотой фольги из могильника *Прохоровка* характеризуются более высоким содержанием золота (74 мас. %), чем фольга из алтайских могильников. Содержание серебра порядка 21 мас. %, меди – 4 мас. %. По содержанию платины и палладия образцы близки к алтайским (см. табл. 3). Ряд убывания концентраций микроэлементов: Pt–Zn–Pd–Pb–Ni–As–Bi.

Золотая фольга из могильника *Магнитный* имеет следующий состав, мас. %: Au 92.2, Ag 5.8, Cu 2. Содержание Pt и Pd в этом образце в два раза выше, чем в золотой фольге из могильника Прохоровка. Ряд убывания концентраций микроэлементов в этом образце: Pt–Pd–Pb–Zn–Ni–As–Bi.

**Подонье.** Образцы золотой фольги из могильника *Колбино* характеризуются более низкими содержаниями золота (52–56 мас. %), высокими содержаниями серебра (39–42 мас. %) и Cu (4.1–5.7 мас. %), за исключением образца Кл7-1 в составе которого Au 95.6 мас. %, Ag 3.9 мас. % и Cu 0.6 мас. %. Этот образец характеризуется и самыми

низкими концентрациями Pb, Pt, Se (см. табл. 3). Остальные образцы золотой фольги из могильника Колбино характеризуются более низкими, примерно на порядок, концентрациями платины и палладия по сравнению с образцами из могильников Алтая и Урала. Ряд убывания концентраций микроэлементов: Pb–Pt–Bi–Pd–As.

**Золото рудных месторождений Урала и Башкортостана.** Исследованные образцы самородного золота характеризуются низкими концентрациями Pt и Pd (0.0n мас. %). Наибольшие концентрации халькофильных элементов в образцах самородного золота определены в месторождении *Таиш-Тай* (Zn 0.3 мас. %, Pb 147 г/т; образец ТТ-544-5) и в месторождении *Александровка-3* (Pb 276 г/т; обр. Тр1-3-3). Во всех образцах из месторождения Александровка-3 присутствуют As (0.7–0.94 г/т) и Te (0.04–0.32 г/т). Повышенные концентрации Sb 5.9 г/т и As 2.7 г/т определены Е.В. Белогуб в самородном золоте месторождения Красная жила (обр. 90113-7).

### Обсуждение результатов

Результаты анализа золотых артефактов из археологических объектов издавна привлекают внимание исследователей, поскольку распределение элементов-примесей в золоте позволяет приблизиться к пониманию источников материала. Вместе с тем, аналитическое решение подобной задачи сталкивается с определёнными трудностями. Две основные группы методов для определения примесных элементов в золоте можно условно разделить на химико-спектральные и ядерно-физические. В первой группе ведущими являются атомно-абсорбционные (ААС), оптико-эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Во второй группе можно выделить рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) и локальный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) в условиях электронной микроскопии.

В первой группе методов основными недостатками являются сложность и длительность пробоподготовки (разложение пробы кислотами и подготовка конечных растворов для измерений) и возникающие проблемы анализа примесных элементов в растворе с высокими содержаниями золота. Для методов второй группы основным недостатком являются недостаточно низкие пределы обнаружения (на уровне десятков г/т).

Наибольшие трудности возникают применительно к анализу примесей в высококонцентрированном растворе в методе ICP-MS. При анализе коллоидных фракций золотосодержащих растворов с размерностью 5, 10 и 20 нм было отмечено, что самая «крупная» фракция (20 нм) вызывает определённые трудности при вводе пробы в распылительную систему и не позволяет устранить матричные эффекты (Scheffer et al., 2008). В то же время, анализ высококонцентрированных по золоту растворов методом ICP-OES встречает меньше трудностей за счёт фотоэлектронной регистрации спектра анализируемых элементов (Hall et al., 1998).

Положительный опыт применения метода ICP-MS для анализа частиц золота имеется на примере поисковых работ в провинции Британская Колумбия (Канада). Минимальная навеска пробы золота составляла 12 мг, а максимальная 250 мг (McInnes et al., 2008). После растворения пробы в «царской водке» конечная аликвота для измерений на масс-спектрометре была получена растворением остатка в тигле в 3 мл 1 %-ной азотной кислоты. О влиянии матрицы высококонцентрированного раствора информации не содержится.

Выполненные анализы показали обогащение платиной и палладием фольги из алтайских и уральских памятников (см. табл. 3). В первых содержания (г/т): Pt 54–227, Pd 3–13; во вторых Pt 138–315, Pd 7–18. В фольге из памятников Подонья концентрации платины и палладия значительно ниже: Pt 3–24, Pd 0.5–1 г/т.

Повышенные содержания элементов платиновой группы в золотой фольге из памятников Алтая и Урала обусловлены источниками золота – россыпями, содержащими платиноиды. На Южном Урале такие россыпи распространены вдоль Главного Уральского и Восточно-Уральского разломов (Зайков и др., 2016), содержащих массивы платиноносных гипербазитов. К числу аналогичных источников на Алтае относятся россыпные зоны вблизи Теректигского разлома (Зайков и др., 2015). Платина и палладий хорошо растворяются в золотом расплаве (Вол, Каган, 1976), что и зафиксировано нашими исследованиями. Прямым свидетельством влияния состава россыпей на обогащение золотых изделий элементами платиновой группы является присутствие микровключений платиноидов в золотой фольге из этих памятников. На Урале микровключения осмия, рутения и иридия установлены в десяти археологических памятниках, на Алтае – в пяти. Однако растворимость этих элементов не-

значительна, и анализами присутствия их не зафиксировано.

Повышенные содержания Zn, Pb, отчасти Cd и Tl в алтайской фольге могут быть вызваны тем, что золото поступало также из зон окисления колчеданно-полиметаллических месторождений. Руды этих объектов, содержащие повышенные концентрации данных элементов, при окислении давали сыпучки с самородным золотом (Гаськов и др., 2001; Чекалин, Дьячков, 2013). Например, в баритовых рудах Змеиногорского колчеданно-полиметаллического месторождения, разрабатывавшегося в древности (Розен, 1952), в составе самородного золота определены Au 61–77 мас. %, Ag 17–36 мас. %, что аналогично составу исследованной фольги. Получившийся для изготовления золотых украшений материал из зон окисления содержал примесь сульфидов цинка, которая и давала повышенные концентрации Zn, Cd, Tl.

Самым эффективным и высокопроизводительным при анализе примесей в золотых артефактах признаётся метод ICP-MS с лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Он хорошо зарекомендовал себя при анализе золотых изделий из археологических объектов Камбоджи (Schlosser et al., 2012), Китая (Brostoff et al., 2009) и Иберийского полуострова (Nocete et al., 2014).

Этим методом определены высокие содержания платины и палладия в алтайской и уральской фольге Д. Мотцем из Института неорганической химии в г. Ганновер, Германия (неопубликованные данные). Анализ проведён на приборе ns-LA-ICP-QMS в пробах, предоставленных В.В. Зайковым. В фольге из археологического памятника Инской Дол, были определены содержания Pt 12–168 г/т. В уральской фольге (из могильника Филипповка I), содержащей микровключения платиноидов, установлены концентрации Pt 759–825 г/т. При дальнейших исследованиях золота данный метод будет применён для анализа наших золотых артефактов.

### Выводы

Проведёнными исследованиями установлена близость состава золотой фольги из археологических памятников Алтая и Урала с повышенными содержаниями Pt 54–315 и Pd 3–13 г/т по сравнению с фольгой Подонья, в которой концентрации их ниже (Pt 3–24 и Pd 0.5–1 г/т). Причиной этого является использование на Алтае и Урале золота

из россыпей, содержащих платиноиды. Алтайская фольга, в отличие от уральской, имеет высокие содержания Zn и Pb, что обусловлено влиянием использованного древними ювелирами золота из зон окисления колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая.

Авторы благодарны П.В. Хворову, В.А. Котлярову, М.Н. Малярёнок, Г.Ф. Лонцаковой и М.С. Свиренко за помощь в аналитических исследованиях, а также всем коллегам, предоставившим образцы для изучения.

*Исследования поддержаны РФФИ (проект № 15-05-00311) и заданием Минобрнауки № 33.2644.2014к.*

### Литература

*Анкушев М.Н., Юминов А.М., Котляров В.А.* Золото восточной зоны участка Лисьи горы (Южный Урал) // *Металлогения древних и современных океанов–2009. Модели рудообразования и оценка месторождений.* Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 99–103.

*Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. М.: Наука, 1976. 814 с.

*Гаськов И.В., Дистанов Э.Г., Ковалёв К.Р., Акимцев В.А.* Золото и серебро в полиметаллических месторождениях северо-западной части Рудного Алтая // *Геология и геофизика.* 2001. Т. 42. № 6. С. 900–916.

*Гуляев В.И., Савченко Е.И.* Новое погребение знатного воина скифской эпохи на Среднем Дону // *Археология, этнография и антропология Евразии.* 2000. № 1. С. 88–93.

*Дашковский П.К.* Предварительные результаты исследования курганов скифо-сакского периода могильника Чинета II (Алтай) // *Труды IV (XX) Всеросс. археолог. съезда в Казани.* Т. II. Казань: Отечество. 2014. С. 98–101.

*Дашковский П.К., Юминов А.М.* Включения минералов платиновой группы в золотых изделиях из могильника Ханкаринский Дол (Алтай) // *Вестник Новосибирского гос. ун-та.* 2012. Т. 11. Вып. 7. Археология и этнография. С. 50–55.

*Зайков В.В.* Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин. М.: Наука, 2006. 429 с.

*Зайков В.В., Юминов А.М., Зайкова Е.В., Котляров В.А., Таиров А.Д., Зданович Д.Г., Ткачев В.В.* Золотые изделия с включениями осмия из могиль-

ника Магнитный (Челябинская область) и проблема осмиевого следа в артефактах // Маргулановские чтения–2011. Матер. междунаrod. археолог. конфер. Астана, 20–22 апреля 2011 г. Астана: ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 2011. С. 414–420.

Зайков В.В., Дашковский П.К., Зайкова Е.В., Котляров В.А., Юминов А.М., Блинов И.А. Микровключения платиноидов в древних золотых изделиях: распространение, состав, преобразования // Минералогия. 2015. № 2. С. 38–59.

Зайков В.В., Яблонский Л.Т., Дашковский П.К., Котляров В.А., Зайкова Е.В., Юминов А.М. Микровключения платиноидов группы осмия в древних золотых изделиях Сибири и Урала // Археология, этнография, антропология Евразии, 2016а. Т. 44. № 1. С. 93–103.

Зайков В.В., Тауров А.Д., Зайкова Е.В., Юминов А.М., Котляров В.А. Благородные металлы в рудах и древних золотых изделиях Центральной Евразии. Челябинск: «Каменный пояс», 2016б. 316 с.

Мошкова М.Г. Происхождение раннесарматской (прохоровской) культуры. М.: Наука, 1974. 52 с.

Рид С.Дж. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.

Розен М.Ф. Очерки об истории горного дела на Алтае. Барнаул: Алтайское кн. изд-во, 1952. 68 с.

Савченко Е.И. Могильник скифского времени «Терновое 1 – Колбино 1» на Среднем Дону (погребальный обряд) // Археология Среднего Дона в скифскую эпоху. М.: ИА РАН, 2001. С. 53–134.

Сапрыкина И.А. Ювелирные изделия из раскопок «Рубленого города» Ярославля // КСИА. 2014. Вып. 232. С. 170–189.

Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А. Перспективы исследования археологических предметов с помощью РФА–спектрометра (на примере М4 Tornado, Bruker, Германия) // Фотография. Изображение. Документ 4(4). СПб. 2013. С. 80–87.

Тишкин А.А., Дашковский П.К. Результаты радиоуглеродного датирования памятников пазырыкской культуры Ханкаринский Дол и Яломан-III // Радиоуглерод в археологических и палеоэкологических исследованиях. СПб: ИИМК, 2007. С. 291–299.

Тишкин А.А., Хаврин С.В. Использование рентгенофлуоресцентного анализа в археологических исследованиях // Теория и практика археологических исследований. Вып. 2. Барнаул. 2006. С. 74–85.

Тишкин А.А., Чугунов К.В. Начало исследований курганов на памятнике Бугры в предгорьях Алтая // Труды II (XVIII) Всеросс. археолог. съезда в Суздале. М.: ИА РАН, 2008. Т. 2. С. 86–88.

Чекалин В.М., Дячков Б.А. Рудноалтайский полиметаллический пояс: закономерности распределения колчеданного оруденения // Геол. рудн. месторожд. 2013. Т. 55. № 6. С. 513–532.

Юминов В.В., Зайков В.В., Тауров В.В., Гуляев В.В., Хворов П.В. Рентгенофлуоресцентный и микрозондовый анализ древних золотых изделий // Роль естественнонаучных знаний в археологических исследованиях. Барнаул: Изд-во АГУ, 2009. С. 102–106.

Яблонский Л.Т. Прохоровка. У истоков сарматской археологии. М.: ТАУС, 2010. 384 с.

Brostoff L.B., González J.J., Jett P., Russo R.E. Trace element fingerprinting of ancient Chinese gold with femtosecond laser ablation-inductively coupled mass spectrometry // J. Archaeol. Sci. 2009. Vol. 36. P. 461–466.

Hall M.E., Brimmer S., Li F., Yablonsky L. ICP-MS and ICP-OES studies of gold from a Late Sarmatian burial // J. Archaeol. Sci. 1998. Vol. 25. № 6. P. 545–552.

McInnes M., Greenough J.D., Fryer B.J., Wells R. Trace elements in native gold by solution ICP-MS and their use in mineral exploration: a British Columbia example // Appl. Geochem. 2008. Vol. 23. P. 1076–1085.

Nocete F., Sáez R., Bayona M.R., Nieto J.M., Peramo A., López P., Gil-Ibarguchi J.I., Inácio N., García S., Rodríguez J. Gold in the Southwest of the Iberian Peninsula during the 3<sup>rd</sup> Millennium BC // J. Archaeol. Sci. 2014. Vol. 41. P. 691–704.

Scheffer A., Engelhard C., Sperling M., Buscher W. ICP-MS as a new tool for the determination of gold nanoparticles in bioanalytical applications // Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 390. P. 249–252.

Schlosser S., Reinecke A., Schwab R., Pernicka E., Sonetra S., Laychour V. Early Cambodian gold and silver from Prohear: composition, trace elements and gilding // J. Archaeol. Sci. 2012. Vol. 39. P. 2877–2887.

Smith J.B., Rivers M.L. Synchrotron X-ray microanalysis // Microprobe Techniques in the Earth Sciences (ed-s P.J. Plotts, J.F.W. Bowles, S.J.B. Reed and M.R. Cave). London: Chapman and Hall, 1995. P. 163–223.

Поступила в редакцию 15 июня 2016 г.