

УДК 903.25:553.071

**ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТОГО РАСПЛАВА
НА МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ В ДРЕВНИХ ЗОЛОТЫХ ИЗДЕЛИЯХ
В СРАВНЕНИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ**

**В.В. Зайков^{1,2}, И.А. Блинов^{1,2}, А.М. Юминов^{1,2}, Д.М. Галимов², Д.А. Жеребцов²,
Е.В. Зайкова¹, М.Н. Анкушев¹, В.М. Рыжков¹, М.А. Рассомахин³, И.А. Юсупов²**

¹Институт минералогии УрО РАН, zaykov@mineralogy.ru

²Южно-Уральский государственный университет

³Ильменский государственный заповедник

**ASSESSMENT OF GOLD MELT INFLUENCE ON THE PLATINOID
MICROINCLUSIONS IN ANCIENT GOLD PRODUCTS:
A COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA**

**V.V. Zaykov^{1,2}, I.A. Blinov^{1,2}, A.M. Yuminov^{1,2}, D.M. Galimov², D.A. Zherebtsov²,
E.V. Zaykova¹, M.N. Ankushev¹, V.M. Ryzhkov¹, M.A. Rassomakhin³, I.A. Yusupov²**

¹Institute of Mineralogy UB RAS, zaykov@mineralogy.ru

²South Urals State University

³Ilmsky State Reserve

Проведено сравнение результатов воздействия золотого расплава на микровключения платиноидов в древних золотых изделиях из курганов Приуралья и Фанагории с экспериментальными данными. Эксперимент проводился со смесью зёрен золота и рутения (здесь и далее рутений иридиево-осмиевый) из россыпей Южного Урала в муфельной печи при температуре 1100 °С. Изменения состава в обоих случаях идентичны и заключаются в образовании слабо- и интенсивно преобразованных микрочастиц, в которых уменьшается содержание осмия. В рутении из золотых изделий Приуралья установлено три случая слабо преобразованных микровключений и 5 случаев – интенсивно изменённых. В осмии из золотого листка Фанагории соотношение этих разностей составило 3:10. В результате эксперимента установлено, что в золотом расплаве по периферии зёрен рутения образуются вторичные микровключения с пониженным содержанием осмия. Сравнение с микровключениями в древних золотых изделиях из других регионов показывает, что воздействие не проявлено в тонкой фольге (10–30 мкм) из Алтая, полученной в результате амальгамирования.

Илл. 15. Табл 7. Библ. 27.

Ключевые слова: платиноиды, рутений, осмий, иридий, золотые изделия, россыпи, эксперимент, Урал, Фанагория.

The results of gold melt influence on platinoid microinclusions in ancient gold products from the burial mounds of the Urals and Phanagoria are compared with the experimental data. The experiment was conducted with gold particles from placers of the South Urals mixed in a muffle furnace with ruthenium grains at temperature of 1100 °C. The composition varies identically in both cases resulted in the formation of weakly and intensely altered microparticles with lower Os content. Three poorly and five intensively altered microinclusions were identified in ruthenium from gold products of the Urals. In osmium from the gold leaf of Phanagoria, the proportion between these inclusions is 3:10. As a result of the experiment, it was established that secondary microinclusions

with lower Os content are formed in gold melt along the periphery of the ruthenium grains. The comparison with microinclusions from ancient gold products from the other regions shows no effect in thin (10–30 μm) foil from the Altai products, which are a result of amalgamation.

Figures 15. Tables 7. References 27.

Key words: platinoids, ruthenium, osmium, iridium, gold products, placers, experiment, Urals, Phanagoria.

Введение

При изучении древних ювелирных изделий археологических памятников Средиземноморья в золоте были установлены микровключения платиноидов. Их присутствие объясняется использованием для производства украшений золота из россыпей, содержащих данные минералы (Young, 1972; Whitmore, Young, 1973). В последние годы аналогичные находки были сделаны на Урале, Алтае, Северном Причерноморье (Зайков и др., 2010, 2016). Исследование этих артефактов показало, что имеются признаки воздействия на микровключения золотого расплава (Зайков и др., 2015; Zaykov et al., 2017). Они заключались в появлении по периферии более крупных микровключений прерывистого ореола наноразмерных частиц и выносе из них осмия. В этих работах были использованы электронные микроскопы Института минералогии УрО РАН РЭММА-202М и Tescan Vega 3 sbu, имевшие размер пучка 2–3 мкм, что затрудняло выполнение анализа наноразмерных частиц. Для продолжения работ был применён электронный микроскоп JEOL JSM-7001F, позволяющий определять состав частиц размером около 1 микрона и проводить микрогеохимическое картирование. Эти исследования сопровождалось экспериментами по изучению поведения платиноидов в золотом расплаве, полученного из россыпного золота.

Цель статьи – изложение полученных в 2017 г. результатов по изучению микровключений в золотых изделиях из некрополей Филипповки I (курганы 1 и 4) в Приуралье и античного города Фанагория (курган «Сенной 321» на восточном берегу Керченского пролива) в сравнении с экспериментальными данными. Расположение объектов показано на рисунке 1.

Материалы и методы исследований

Материал для исследований золотых предметов был предоставлен Институтом археологии РАН: по Филипповке I – Л.Т. Яблонским, по Фана-

гории – В.Д. Кузнецовым и Л.Т. Трейстером. Изучение морфологии и строения МПП проведено в Институте минералогии УрО РАН на микроскопах Axiolab и Olympus. Состав минералов определён на сканирующих электронных микроскопах РЭММА 202М (аналитик В.А. Котляров) и Tescan Vega 3 sbu (аналитик И.А. Блинов). СЭМ РЭММА 202-М оборудован ЭДС Link; анализы выполнены при диаметре пучка 2–3 мкм, токе 15 нА, ускоряющем напряжении 20 Кв и времени набора спектра 120 с. Использован MINM-25-53 стандарт (ASTIMES Scientific LIMITED, аншлиф № 01-044). СЭМ Tescan Vega 3 sbu оборудован ЭДС Oxford Instruments X-act; анализы проведены при диаметре пучка 2–3 мкм, токе 20 нА, ускоряющем напряжении 20 кВ для сульфидов и 30 кВ – для золота и МПП; время набора спектра 120 с («мёртвое время» набора 10–15 отн. %), использованный стандарт № 1362 (Microanalysis Consultants Ltd.). Предел обнаружения составляет примерно 0.2 мас. % благодаря аналитическому режиму и длительному «живому» времени (Lavrent'ev et.al., 2015). На микроскопе Южно-Уральского государственного университета JEOL JSM-7001F исследование провели аналитики Д.М. Галимов и Д.А. Жеребцов. Анализы проведены по точкам и режиме картирования с разрешением 0.5–1 мкм, при токе 1.5 нА, ускоряющем напряжении 20 кВ для всех объектов, времени набора спектра 70–150 с («мёртвое время» набора 2–5 отн. %, что исключает появление двойниковых паразитных пиков на спектрах). Предел обнаружения составляет примерно 0.1 мас. % благодаря чувствительному детектору и малому «мёртвому времени». Сравнение полученных данных проведено с помощью диаграмм системы Os-Ir-Ru (Harris, Cabri, 1991).

Изучение поведения микрочастиц рутения в расплаве золота проведено в лаборатории Института минералогии УрО РАН (В.М. Рыжков, М.Н. Анкушев). Экспериментальная плавка проводилась в муфельной печи с карборундовыми нагревателями в воздушной среде. Наблюдения за температурой проводились посредством платинородиевой термо-



Рис. 1. Географическое положение объектов исследования.

1 – офиолитовые зоны с массивами платиноносных гипербазитов; 2 – объекты исследования.

Fig. 1. Geographical position of studied objects.

1 – ophiolite zones with Pt-bearing ultramafic massifs; 2 – studied objects.

пары в течение всего эксперимента. Максимальная температура составила 1100 °С, после 800 °С скорость разогрева печи снижалась. Общая продолжительность эксперимента составила 3.5 часа. Из полученных в результате эксперимента образцов были изготовлены аншлифы для изучения с помощью методов оптической и электронной микроскопии. Состав реликтов и новообразованных фаз исследовался на электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-act (ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

Зёрна платиноидов взяты из Среднемиасской россыпи (Зайков и др., 2016). Из концентрата под биноклем выбирались наиболее крупные (0.5–3 мм) пластинчатые зёрна минералов без видимых при 200-кратном увеличении вростков. Для определения состава зёрен платиноидов использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр M1 MISTRAL (Ильменский государственный заповедник, аналитик М.В. Рассомахин) фирмы Bruker Nano GmbH, Германия. Напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, спектральное разрешение 135 эВ, время экспозиции 30 сек. Заявленный предел обнаружения спектрометра от 50 ppm позволяет измерять элементы от 22 номера (титан и более тяжёлые).

Воздействие расплава золота на микровключения рутения в древних изделиях некрополя Филипповка I (Южный Урал)

Объектами исследования являлись предметы из курганов 1 и 4 некрополя Филипповка I (рис. 2),

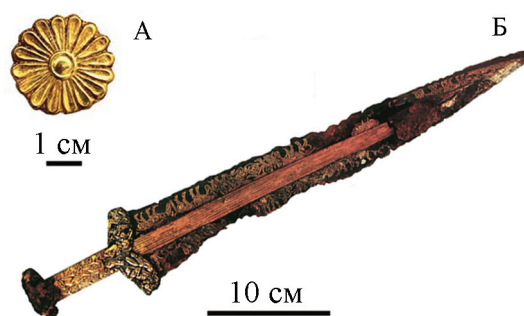


Рис. 2. Изделия из некрополя Филипповка I (Южный Урал).

А – золотая нашивка; Б – железный меч с золотой инкрустацией.

Fig. 2. Products from the Filippovka I burial mound (South Urals).

A – gold stripe; Б – iron sword with gold incrustation.

информация о которых содержится в ряде публикаций (Пшеничнюк, 2003; Яблонский, 2008; Блинов и др., 2014).

Золотая нашивка в виде розетки диаметром 2.5 см (курган 1, обр. F13-3) имеет состав (мас. %): Au 95.1, Ag 3.1, Cu 1.8. В ней выявлены микровключения рутения размером 20–30 мкм, одно из которых имеет состав: Ru 43–44, Os 34–35, Ir 21–22 (табл. 1, ан. 2–12). Исследованное микровключение размером 15×25 мкм овальной формы сопровождается ореолом микрочастиц с повышенными содержаниями иридия, что отчётливо видно на карте распределения элементов (рис. 3). В одной из микрочастиц (см. табл. 1, ан. 14) определены содержания Ru 20, Os 19, Ir 61 мас. %.

Золотая инкрустация железного меча (курган 4, обр. F17-2) имеет состав (мас. %): Au 97–98, Ag 0.7–0.8, Cu 0.7–1.3. В ней выявлены многочисленные микровключения платиноидов, из них два зерна рутения были детально изучены (табл. 2). Микровключение F7-2-1 имеет размер 110 × 200 мкм, треугольную сглаженную форму, участками с неровными ограничениями, состав (мас. %): Ru 35–36, Os 42, Ir 21, Rh 1. Микровключение сечётся тончайшими прожилками золота, смыкающимися с окружающим металлом. По периферии присутствуют обломки рутения размером 5–10 мкм, имеющие сходный состав: Ru 36–40, Os 38–43, Ir 16–20, Rh 1–3. В неровностях установлены вторичные микровключения двух типов (рис. 4). К первому типу отнесены частицы размером 2–4 мкм с составом, мас. %: Ru 29–46, Os 21–28, Ir 20–48, Rh 2; ко

Таблица 1

Химический состав (мас. %) микровключений рутения из золотой нашивки некрополя Филипповка I (проба F13-3)

Table 1

Chemical composition (wt.%) of Ru microinclusions from the Filippovka I gold stripe (sample F13-3)

№	№ анализа	Ru	Os	Ir	Формула	Минерал
I	2	43.92	34.59	21.49		
	3	43.90	34.44	21.66		
	4	43.46	34.98	21.56		
	5	43.72	34.79	21.49		
	6	43.91	34.85	21.24		
	7	43.77	34.63	21.60		
	8	43.69	34.64	21.67		
	9	43.68	34.80	21.52		
	10	43.93	34.49	21.58		
	11	43.76	34.60	21.63		
	12	43.66	34.61	21.74		
	Среднее	43.76	34.67	21.56	$\text{Ru}_{0.60}\text{Os}_{0.25}\text{Ir}_{0.15}$	Рутений иридиево-осмиевый
II	14	19.50	19.20	61.30	$\text{Ir}_{0.52}\text{Ru}_{0.32}\text{Os}_{0.16}$	Иридий осмиево-рутениевый

Примечание. Здесь и далее, прочерк – элемент не обнаружен (JEOL JSM-7001F, аналитик Д.М. Галимов).

Note. Here and hereafter, dash – not detected (JEOL JSM-7001F microprobe, analyst D.M. Galimov).

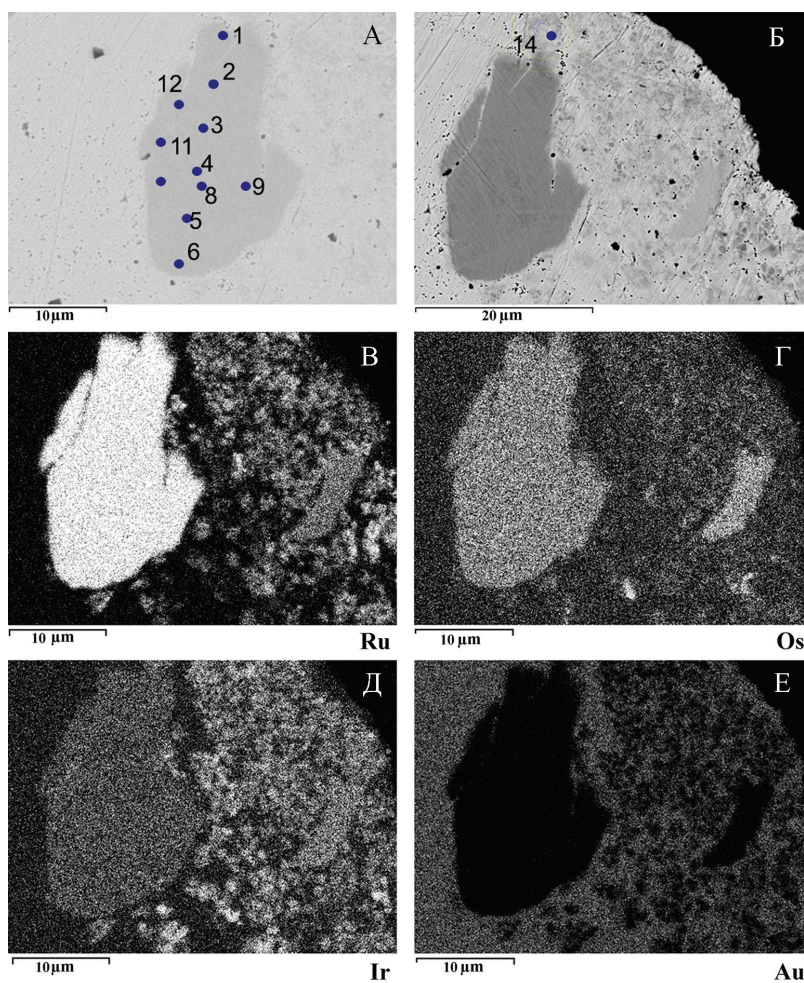


Рис. 3. Первичные и вторичные микровключения платиноидов в золотой нашивке, обр. F13-3, Филипповка I.

А, Б – точки анализов, В–Е – распределение элементов на микрогеохимических картах.

Fig. 3. Primary and secondary platinumoid microinclusions in gold stripe, sample F13-3, Filippovka I.

А, Б – analytical points, В–Е – microgeochemical maps of distribution of elements.

Таблица 2

Химический состав (мас. %) микровключений рутения из золотой инкрустации железного меча (проба F7-2)

Table 2

Chemical composition (wt.%) of Ru microinclusions from the gold incrustation of iron sword (sample F7-2)

№	№ ан.	Ru	Rh	Os	Ir	Pt	Fe	Формула	Минерал
Микровключение F7-2-1									
III	1	35.94	0.93	41.86	21.28	—	—		
	2	36.40	1.05	41.78	20.76	—	—		
	3	35.88	1.12	41.79	21.22	—	—		
	4	35.57	1.53	41.95	20.95	—	—		
	5-б	39.94	1.93	41.95	16.18	—	—		
	Среднее	36.75	1.31	41.87	20.08	—	—	$Ru_{0.52}Os_{0.31}Ir_{0.15}Rh_{0.02}$	Рутений иридиево-осмиевый
IV	1-б	39.43	3.31	38.21	19.05	—	—		
	4-б	36.40	1.03	42.30	20.27	—	—		
	3-а	38.14	1.43	42.85	17.58	—	—		
	6-а	36.08	1.54	42.37	20.01	—	—		
	Среднее	37.51	1.83	41.43	19.23	—	—	$Ru_{0.53}Os_{0.31}Ir_{0.14}Rh_{0.02}$	Рутений иридиево-осмиевый
V	2-б	29.14	1.76	20.72	48.37	—	—	$Ru_{0.43}Ir_{0.38}Os_{0.16}Rh_{0.03}$	Рутений осмиево-иридиевый
VI	3-б	49.84	2.23	27.70	20.22	—	—	$Ru_{0.64}Os_{0.19}Ir_{0.14}Rh_{0.03}$	Рутений иридиево-осмиевый
VII	1-а	45.77	2.21	23.59	28.43	—	—	$Ru_{0.61}Ir_{0.20}Os_{0.16}Rh_{0.03}$	Рутений осмиево-иридиевый
VIII	5-а	79.54	6.56	10.88	3.03	—	—	$Ru_{0.85}Rh_{0.07}Os_{0.06}Ir_{0.02}$	Рутений
IX	1в	1.19	1.96	—	96.85	—	—	$Ir_{0.94}Rh_{0.04}Ru_{0.02}$	Иридий
X	2в	62.35	2.01	—	35.64	—	—	$Ru_{0.75}Ir_{0.23}Rh_{0.02}$	Рутений иридиевый
XI	3в	65.13	3.61	—	31.26	—	—	$Ru_{0.77}Ir_{0.19}Rh_{0.04}$	Рутений иридиевый
Микровключения F7-2-2									
XII	11	31.65	—	33.36	33.16	1.66	—		
	12	31.78	—	33.05	33.99	0.99	—		
	13	31.84	—	33.17	33.92	1.05	—		
	14	31.69	—	33.44	33.38	1.23	—		
	15	32.32	—	32.95	33.64	0.93	—		
	16	31.78	—	33.38	34.16	0.63	—		
	17	32.24	—	32.40	34.35	0.82	—		
	18	31.72	—	33.11	33.24	1.79	—		
	19	32.13	—	32.89	33.97	1.05	—		
	20	32.42	—	32.86	33.97	0.51	—		
	21	32.28	—	33.04	34.01	0.47	—		
	22	31.61	—	33.21	34.46	0.57	—		
	23	32.22	—	32.33	34.39	0.95	—		
	24	32.72	—	30.56	35.02	1.49	—		
	25	34.61	—	27.84	36.25	1.15	—		
	Среднее	32.20	—	32.51	34.13	1.02	—	$Ru_{0.47}Ir_{0.26}Os_{0.26}Pt_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
XIII	7	44.35	—	4.98	50.50	—	—	$Ru_{0.60}Ir_{0.36}Os_{0.04}$	Рутений иридиевый
Микровключения F7-2-3									
XIV	1	35.70	—	25.35	36.71	2.11	0.12		
	2	35.56	—	26.29	36.11	1.93	0.11		
	3	33.91	—	29.52	34.62	1.85	0.10		
	4	33.80	—	30.26	28.93	6.96	0.05		
	5	34.31	—	29.07	31.02	5.46	0.14		
	6	33.00	—	29.21	35.45	2.12	0.22		
	Среднее	34.38	—	28.28	33.81	3.41	0.12	$Ru_{0.50}Ir_{0.26}Os_{0.22}Pt_{0.02}$	Рутений осмиево-иридиевый

Примечание. JEOL JSM-7001F, аналитики Д.М. Галимов, Д.А. Жеребцов.

Note. JEOL JSM-7001F, analysts D.M. Galimov, D.A. Zherebtsov.

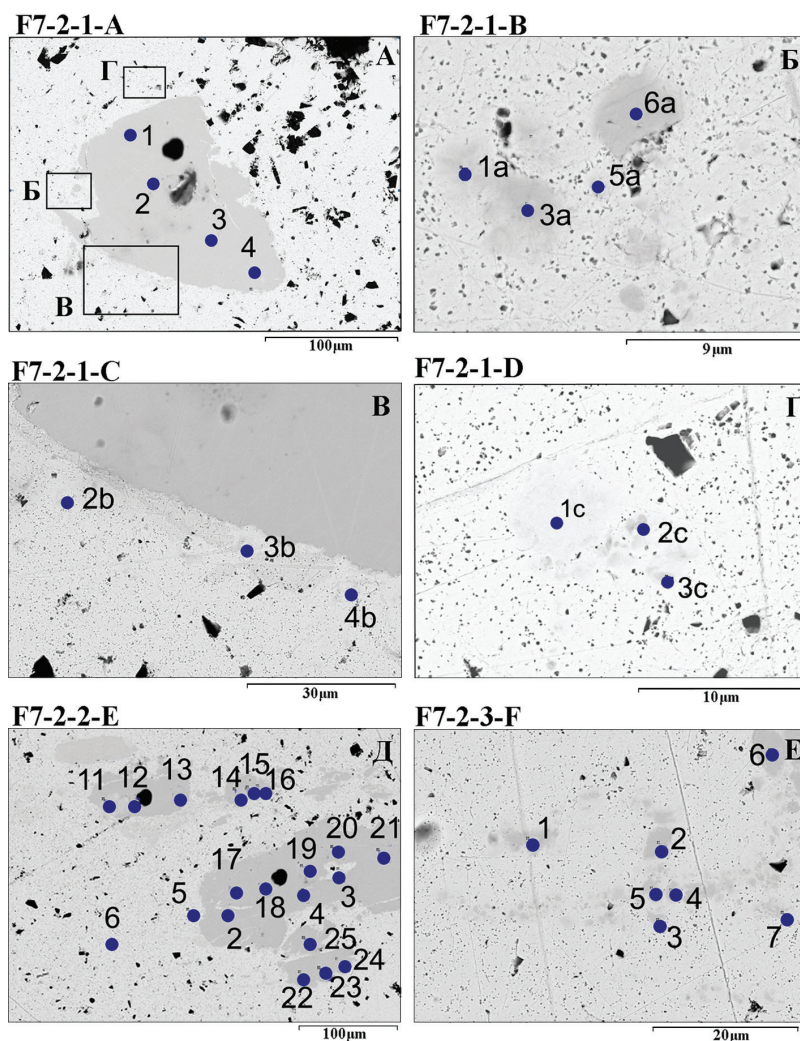


Рис. 4. Первичные и вторичные микровключения платиноидов в золотой инкрустации железного меча, обр. F7-2, Филипповка I.

А–Г микровключение F7-2-1: А – общий вид, Б–Г детали изображения; Д – микровключения F7-2-2-Е; Е – микровключения F7-2-3-Ф.

Fig. 4. Primary and secondary platinoide microinclusions in gold incrustation of iron sword, sample F7-2, Filippovka I.

А–Г – microinclusion F7-2-1: А – general view, Б–Г – details of А; Д – microinclusions F7-2-2-Е; Е – microinclusions F7-2-3-Ф.

второму типу – более мелкие фрагменты с содержанием (мас. %): Ru 80, Os 11, Ir 3, Rh 7. Микровключение F7-2-2 имеет размер 120×300 мкм, краевая часть которого раздроблена на блоки размером 20–60 мкм; состав его, мас. %: Ru 32–33, Os 31–33, Ir 33–35, Pt 1. Единичные вторичные микровключения имеют состав (мас. %): Ru 44, Os 5, Ir 51.

Полученные данные нанесены на диаграмму Os-Ru-Ir (Harris, Cabri, 1991), на которой отражена тенденция изменения состава микровключений рутения под воздействием золотого расплава (рис. 5): по образцу F13-3 получена позиция первичного состава (точка 1 в центре сектора рутения) и позиция вторичного микровключения (точка 2 в верхней части сектора иридия).

В образце F7-2-1 и основное микровключение, и оторгнутые частицы имеют одинаковый состав и занимают позицию в левой части рутениевого сектора (см. рис. 5, точки 3, 4). Вторичные микровключения разделяются на слабо преобразованные (точки 5, 6, 7) и интенсивно преобразованные (точки 8–11) вдоль линии Ir-Ru с разной позицией точек составов на диаграмме по удалению от состава первичных. Микровключение F7-2-2 охарактеризовано точками первичного (точка 12) и вторичного составов (точка 13) в той же тенденции, что и составы микровключения F7-2-1.

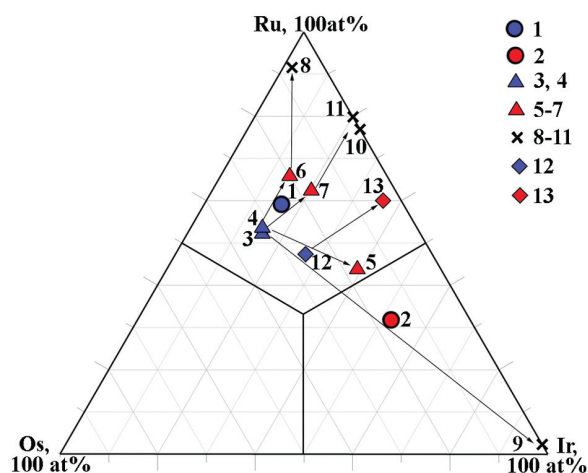


Рис. 5. Позиция анализов микровключений рутения в золотых изделиях Филипповки I на диаграмме Os-Ru-Ir (Harris, Cabri, 1991).

1, 2 – микровключения F13-3: 1 – первичное, 2 – вторичное слабо преобразованное; 3-7 – микровключения F7-2-1: 3, 4 – первичное, 5, 6, 7 – вторичные слабо преобразованные, 8-11 – вторичные интенсивно преобразованные; микровключения F7-2-2: 12 – первичное, 13 – вторичное интенсивно преобразованное. Jeol JSM-7001F, аналитик Д.М. Галимов.

Fig. 5. Composition of Ru microinclusions from Filipovka I gold products plotted on Os-Ru-Ir diagram (Harris, Cabri, 1991).

1, 2 – microinclusions F13-3: 1 – primary, 2 – secondary weakly altered; 3-7 – microinclusions F7-2-1: 3, 4 – primary, 5, 6, 7 – secondary weakly altered, 8-11 – secondary strongly altered; microinclusions F7-2-2: 12 – primary, 13 – secondary strongly altered. Jeol JSM-7001F, analyst D.M. Galimov.

Воздействие золотого расплава на платиноиды в золотом листке из погребального венка Фанагории (курган «Сенной 321»)

Фанагория – крупнейший памятник археологии мирового значения на Таманском полуострове (восточная часть Керченского пролива). Основанный в VI в до н.э. греческими переселенцами, город долгое время был азиатской столицей эллинистического Боспорского Царства, просуществовавшем до VI в. н.э. Микровключения платиноидов были установлены в листке золотого венка из кургана «Сенной 321» (рис. 6), датированного второй половиной IV – первой половиной III в. до н.э. (Золото..., 2015; Зайков и др., 2015).

Вмещающее золото имеет состав (мас. %): Au 97, Ag 0.3, Cu 0.3, Os 1.6, Ru 0.3. Присутствие в золоте металлов платиновой группы обусловлено одиночными микровключениями платиноидов величиной менее 0.5 мкм.



Рис. 6. Фрагменты погребального венка из Фанагории, курган «Сенной 321», по (Золото Фанагории, 2015).

Fig. 6. Fragments of funeral wreath from Phanagoria, Sennoy 321 burial mound, after (Zoloto Phanagorii, 2015).

Результаты работ 2014 г. основаны на данных четырёх анализов состава, полученных прибором РЭММА-202М и показавшим вынос осмия из микровключений (Зайков и др., 2015). В 2015 г. по данным 9 анализов (прибор РЭММА-202М) выделено поле, в котором закономерно уменьшается содержание осмия и повышается содержание рутения во вторичных микровключениях (Зайков и др., 2016). В результате работ 2016 г. было получено 29 анализов микровключений на приборе JEOL JSM-7001F.

Исследованное первичное микровключение осмия представляет собой зерно таблитчатой формы размером 30×15 мкм, в котором при геохимическом картировании выявлено три зоны (рис. 7-А). Состав выделенных зон мало отличается (табл. 3), причём в них выявлено золото, присутствующее в микропросечках. Как показало изучение первичных микровключений в артефактах из Филипповки 1, такие жилки мощностью 0.05–1.5 мкм в основном сосредоточены по периферии зёрен и имеют непосредственный контакт с вмещающим золотом.

Вторичные микровключения платиноидов имеют близкую к округлой форму (рис. 7-Б-В) и образуют скопления на периферии первичных зёрен. Размер отдельных индивидов может варьировать от сотых долей микрона до 1–2 мкм. Позиция микровключений показана на треугольных диаграммах Os-Ru-Ir (Harris, Cabri, 1991). На рисунке 8-А и 8-Б показаны фигуративные точки состава микровключений из образца 138с, полученных в 2016 г. (Зай-

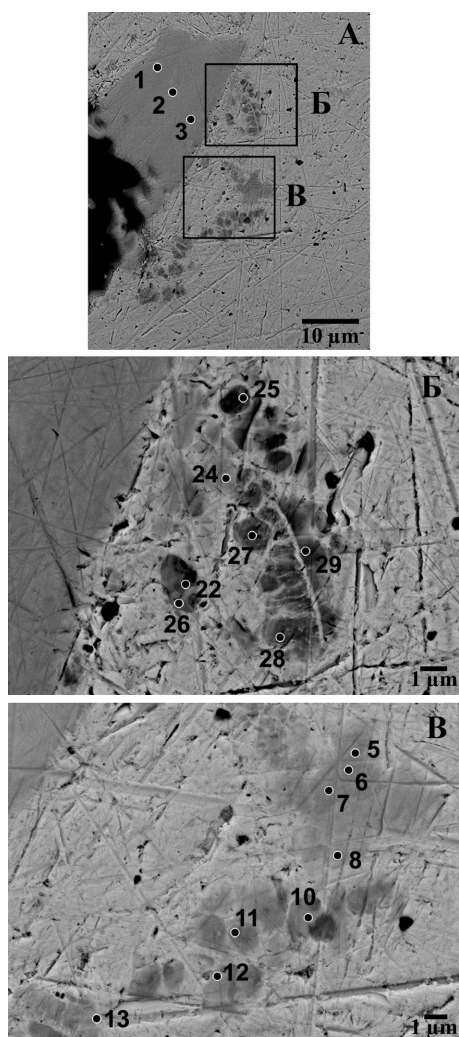


Рис. 7. Микровключения платиноидов в золотом листке погребального венка из Фанагории, курган «Лесной 321», обр. 138с.

А – общий вид первичного микровключения, сопровождающегося вторичными микровключениями; Б, В – вторичные микровключения. Цифры – номера анализов в табл. 3.

Fig. 7. Platinoid microinclusions in gold leaf of funeral wreast from Phanagoria, Lesnoy 321 burial mound, sample 138с.

А – general view of primary microinclusion with secondary microinclusions; Б, В – secondary microinclusions. Numbers – analyzes in table 3.

ков и др., 2016). Первичное включение по составу соответствует осмию и попадает на тройное сочленение Os, Ru, Ir. Среди вторичных микровключений (см. рис. 8-Б) выделено две группы: слабо преобразованные, по составу соответствующие рутению (точки 5, 6, 7), и сильно преобразованные, соответствующие рутению и иридию. Они отчётливо группируются вдоль тренда Ir-Ru.

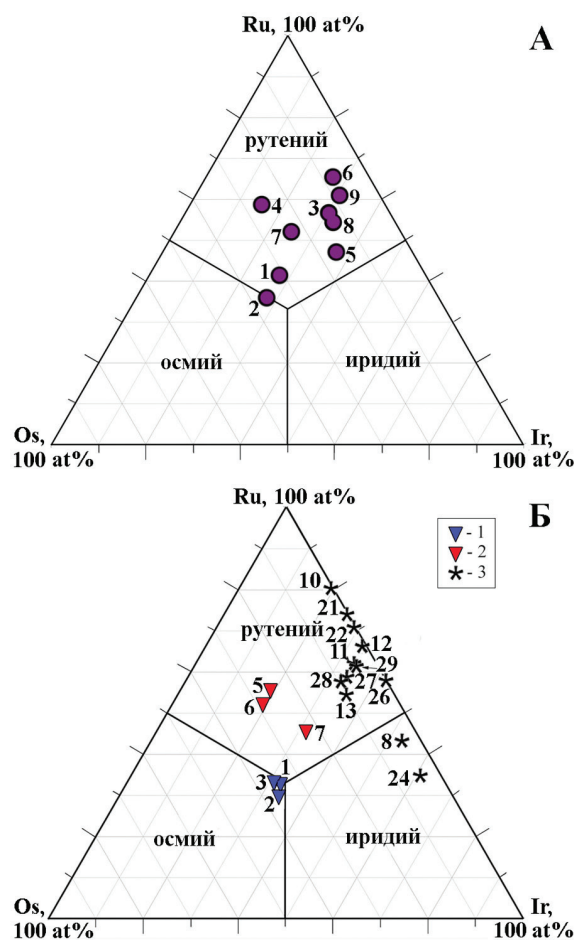


Рис. 8. Позиция состава микровключений платиноидов из золотого венка Фанагории на диаграмме Os-Ru-Ir (Harris, Cabri, 1991).

А, Б – по данным РСМА: А – РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров, 2015 г.; Б – Jeol JSM-7001F, аналитик Д.А. Жеребцов, 2016 г.

1 – первичные микровключения осмия, 2 – вторичные микровключения слабопреобразованные, 3 – вторичные микровключения интенсивно преобразованные. Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 3.

Fig. 8. Composition of platinoid microinclusions from Phanagoria funeral wreast plotted on Os-Ru-Ir diagram (Harris, Cabri, 1991).

А, Б – microprobe data: А – REMMA 202M electron microscope, analyst V.A. Kotlyarov, 2015); Б – Jeol JSM-7001F electron microscope, analyst D.A. Zhrebtsov, 2016.

1 – primary Os microinclusions, 2 – secondary weakly altered microinclusions, 3 – secondary strongly altered microinclusions. Numbers corresponds to numbers of analyses in Table 3.

Таким образом, использование микроскопа Jeol JSM-7001F позволило установить скрытую зональность первичного микровключения, присутствие в нём тончайших жилок золота и выделить две группы вторичных микровключений: интенсивно- и слабо преобразованных.

Химический состав (мас. %) микровключений платиноидов в листке погребального венка из Фанагории
(курган «Сенной 321», обр. 138с)

Таблица 3

Table 3

Chemical composition (wt.%) of platinumoid microinclusions of gold leaf of Phanagoria funeral wreast
(«Sennoy 321» burial mound, sample 138с)

Участки анализа	№ ан.	Os	Ir	Ru	Fe	Cu	Au	Сумма	Формула	Наименование
Обломки зонального первичного зерна с просечками золота	1	40.19	37.39	20.46	0.57	—	1.39	100	$\text{Os}_{0.34}\text{Ru}_{0.33}\text{Ir}_{0.31}\text{Fe}_{0.02}$	Осмий иридиево-рутениевый
	2	40.88	38.22	18.05	0.27	—	2.59	100	$\text{Os}_{0.36}\text{Ir}_{0.33}\text{Ru}_{0.30}\text{Fe}_{0.01}$	Осмий рутениево-иридиевый
	3	41.82	36.37	20.63	0.54	—	0.64	100	$\text{Os}_{0.35}\text{Ru}_{0.33}\text{Ir}_{0.30}\text{Fe}_{0.02}$	Осмий иридиево-рутениевый
Вторичные зёрна, слабо преобразованные	5	33.92	25.71	40.14	0.23	—	—	100	$\text{Ru}_{0.56}\text{Os}_{0.25}\text{Ir}_{0.19}$	Рутений иридиево-осмиевый
	6	37.39	25.69	36.67	0.25	—	—	100	$\text{Ru}_{0.52}\text{Os}_{0.28}\text{Ir}_{0.19}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
	7	28.66	39.87	30.70	0.77	—	—	100	$\text{Ru}_{0.45}\text{Ir}_{0.31}\text{Os}_{0.22}\text{Fe}_{0.02}$	Рутений осмиево-иридиевый
Вторичные зёрна, интенсивно преобразованные	8	5.00	66.23	28.36	0.41	—	—	100	$\text{Ir}_{0.52}\text{Ru}_{0.43}\text{Os}_{0.04}\text{Fe}_{0.01}$	Иридий рутениевый
	10	0.63	30.37	65.86	3.14	—	—	100	$\text{Ru}_{0.75}\text{Ir}_{0.18}\text{Fe}_{0.07}$	Рутений иридиевый
	11	6.20	46.49	45.22	2.09	—	—	100	$\text{Ru}_{0.59}\text{Ir}_{0.32}\text{Fe}_{0.05}\text{Os}_{0.04}$	Рутений иридиевый
	12	1.40	46.28	48.72	3.60	—	—	100	$\text{Ru}_{0.61}\text{Ir}_{0.30}\text{Fe}_{0.08}\text{Os}_{0.01}$	Рутений иридиевый
	13	13.09	46.98	37.87	2.06	—	—	100	$\text{Ru}_{0.52}\text{Ir}_{0.34}\text{Os}_{0.09}\text{Fe}_{0.05}$	Рутений иридиевый
	21	—	37.56	56.33	6.11	0.40	—	100	$\text{Ru}_{0.64}\text{Ir}_{0.22}\text{Fe}_{0.13}\text{Cu}_{0.01}$	Рутений иридиевый
	22	0.53	41.47	53.44	4.56	—	—	100	$\text{Ru}_{0.64}\text{Ir}_{0.26}\text{Fe}_{0.10}$	Рутений иридиевый
	24	5.17	72.92	21.91	—	0.28	—	100	$\text{Ir}_{0.60}\text{Ru}_{0.35}\text{Os}_{0.04}\text{Fe}_{0.01}$	Иридий рутениевый
	26	—	56.07	40.49	3.44	0.80	—	100	$\text{Ru}_{0.52}\text{Ir}_{0.38}\text{Fe}_{0.08}\text{Cu}_{0.02}$	Рутений иридиевый
	27	10.42	43.46	40.16	5.96	0.40	—	100	$\text{Ru}_{0.50}\text{Ir}_{0.29}\text{Fe}_{0.14}\text{Os}_{0.07}$	Рутений иридиевый
	28	12.69	42.94	39.95	4.42	0.50	—	100	$\text{Ru}_{0.51}\text{Ir}_{0.29}\text{Fe}_{0.10}\text{Os}_{0.09}\text{Cu}_{0.01}$	Рутений иридиевый
	29	6.06	46.71	44.43	2.80	0.50	—	100	$\text{Ru}_{0.57}\text{Ir}_{0.31}\text{Fe}_{0.07}\text{Os}_{0.04}\text{Cu}_{0.01}$	Рутений иридиевый

Примечание. JEOL JSM-7001F, аналитики Д.М. Галимов, Д.А. Жеребцов.
Note. JEOL JSM-7001F, analysts D.M. Galimov, D.A. Zherebtsov.

О взаимодействии микровключений рутения с расплавом золота по экспериментальным данным

При исследовании древних золотых изделий раннего железного века, выявленных на Южном Урале и в античном городе Фанагория (Северное Причерноморье), установлено изменение состава зёрен платиноидов, попавших в расплав при изготовлении украшений. В обоих случаях оно выражается в формировании по периферии включений платиноидов размером 20–100 мкм ореола вторичных наноразмерных микровключений, в которых уменьшается содержание осмия (Зайков и др., 2015; Zaykov et al., 2017). Это обусловило проведение эксперимента по изучению поведения микро-частиц рутения в расплаве золота (см. выше раздел «Материалы и методы»).

Для получения золотого расплава использовались зёрна золота из россыпей Южного Урала, отобранные студентами геологического факультета ЮУрГУ при проведении практик. Зёрна золота размером 0.1–0.5 мм имели округлую и удлинённую форму, иногда с реликтами включений сульфидов и кварца. Проведена их чистка в соляной и плавиковой кислотах, и в итоге получена масса 3.32 г. Состав зёрен золота (мас. %): Au 92–96, Ag 8–4.

Зёрна платиноидов из Среднемиасской россыпи величиной 1–3 мм проанализированы рентенофлуоресцентным методом и представлены рутением и осмием. Для эксперимента отобраны зёрна рутения общей массой 0.2 г, которые измельчались до 0.1–0.3 мм. Навеска зёрен золота и рутения тщательно перемешивалась в тигле и помещалась в муфельную печь, которая разогревалась до температуры 1100 °С (температура плавления золота 1063.85 °С, примесь серебра 5 мас. % понижает температуру плавления на около 5 °С (Эмсли, 1993)). Расплав золота с частицами платиноидов выдерживался в течение 10 мин, после чего вынимался из печи. После остывания расплава в тигле сформировался овальный корольёк золота диаметром 6–8 мм толщиной до 4 мм, на поверхности которого выделились пластинчатые зёрна чёрного цвета.

Из королька золота изготовлены аншлифы из разных сечений – в подошве золота (Ка-Эк2-3, рис. 9) и в 0.3 мм выше (Ка-Эк-3); пластинчатые зёрна из кровли королька изучены в аншлифе Ка-Эк2. Состав золота в корольке однообразен (мас. %): Au 93.83–94.75, Ag 5.47–5.84.

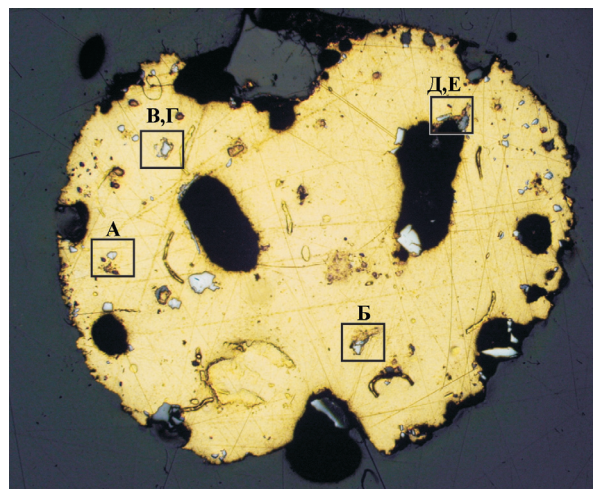


Рис. 9. Нижняя часть королька золота с микровключениями рутения (рельефные зерна); аншлиф Ка-Эк2-3. Квадраты – участки исследования (см. рис. 10); ширина снимка 10 мм.

Fig. 9. Bottom part of gold regulus with Ru microinclusions (relief grains), polished section Ка-Эк2-3. Squares are areas of study (see Fig. 10), image width is 10 mm.

В аншлифе Ка-Эк2-3 золото содержит 26 микровключений рутения размером от 10 × 60 до 50 × 100 мкм изометричной и пластинчатой формы. Микровключения по сложению и типам кайм разделены на четыре типа: 1) первичные, 2) вторичные слабо преобразованные, 3) вторичные сильно преобразованные, 4) вторичные с оксидной каймой.

К первому типу относятся первичные микровключения рутения без видимой каймы (рис. 10А, табл. 4, ан. 4) с составом, мас. %: Ru 26.56, Os 36.48, Ir 36.51, Rh 0.60, Fe 0.40.

Микровключения второго типа на периферии содержат фрагменты до 3–5 мкм несколько иного состава, мас. %: Ru 37–41, Os 23–31, Ir 26–37 (см. рис. 10Б, 10В, см. табл. 4, ан. 8, 12). Они испытали незначительное преобразование.

Микровключения третьего типа окружены тонкозернистой каймой шириной 2–20 мкм, состоящей из фрагментов рутения величиной до 2–3 мкм и наноразмерных частиц менее 1 мкм, редко до 2 мкм (см. рис. 10Г, 10Д). Состав их определён только в двух точках (мас. %): см. табл. 4, ан. 15 – Os 19.27, Ru 53.53, Ir 24.88; см. табл. 4, ан. 13 – Os 3.60, Ru 51.05, Ir 44.49.

Четвёртый тип зёрен находится в краевой части золотого королька и покрыт каймой оксидов $\text{OsO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{IrO}_2$ (см. рис. 10Е, табл. 5, ан. 5). Ширина каймы 1–6 мкм, размер частиц не превышает

Таблица 4

Table 4

Результаты рентгеноспектрального анализа (мас. %) микровключений рутения по результатам эксперимента

Microprobe data (wt.%) of Ru microinclusions according to experimental results

№	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Fe	Сумма	Формула	Минерал
1	32.43	34.19	29.74	0.91	2.24	—	0.48	100.00	$Ru_{0.44}Ir_{0.27}Os_{0.25}Pt_{0.02}Rh_{0.01}Fe_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
2	34.81	35.96	27.51	—	1.07	—	0.65	100.00	$Ru_{0.41}Ir_{0.28}Os_{0.28}Fe_{0.02}Pt_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
3	36.10	38.33	24.47	0.65	—	—	0.45	100.00	$Ru_{0.38}Ir_{0.31}Os_{0.29}Fe_{0.01}Rh_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
4	36.48	36.31	26.56	0.60	—	—	0.40	100.35	$Ru_{0.40}Os_{0.29}Ir_{0.29}Fe_{0.01}Rh_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
5	30.83	33.99	31.65	—	3.01	—	0.34	99.82	$Ru_{0.47}Ir_{0.26}Os_{0.24}Pt_{0.02}Fe_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
6	30.94	34.59	31.65	0.44	1.84	0.42	0.23	100.10	$Ru_{0.46}Ir_{0.26}Os_{0.24}Pt_{0.01}Rh_{0.01}Fe_{0.01}Pd_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
7	30.99	34.27	30.68	1.23	1.26	—	0.94	99.38	$Ru_{0.45}Ir_{0.26}Os_{0.24}Fe_{0.02}Rh_{0.02}Pt_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
8	22.63	37.8	37.73	0.78	—	0.57	0.49	100.00	$Ru_{0.52}Ir_{0.28}Os_{0.17}Fe_{0.01}Rh_{0.01}Pd_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
9	36.33	35.86	27.25	—	—	—	0.56	100.00	$Ru_{0.41}Os_{0.29}Ir_{0.28}Fe_{0.02}$	Рутений иридиево-осмиевый
10	35.74	36.12	26.87	0.38	—	0.42	0.48	100.00	$Ru_{0.40}Ir_{0.29}Os_{0.29}Fe_{0.01}Pd_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
11	31.11	26.41	40.92	—	—	—	1.56	100.00	$Ru_{0.55}Os_{0.22}Ir_{0.19}Fe_{0.04}$	Рутений осмиево-иридиевый
12	27.34	31.21	37.21	—	—	—	4.24	100.00	$Ru_{0.49}Ir_{0.22}Os_{0.19}Fe_{0.10}$	Рутений осмиево-иридиевый
13	3.60	44.49	51.05	—	—	0.86	—	100.00	$Ru_{0.66}Ir_{0.30}Os_{0.03}Pd_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
14	30.57	35.26	32.67	0.90	—	—	0.59	100.00	$Ru_{0.47}Ir_{0.27}Os_{0.23}Fe_{0.02}Rh_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
15	19.27	24.88	52.53	—	—	—	3.33	100.00	$Ru_{0.64}Ir_{0.16}Os_{0.13}Fe_{0.07}$	Рутений осмиево-иридиевый
16	32.33	34.54	32.46	0.35	—	—	0.32	100.00	$Ru_{0.47}Ir_{0.26}Os_{0.25}Fe_{0.01}Rh_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
17	32.73	34.25	31.99	0.57	—	—	0.46	100.00	$Ru_{0.47}Ir_{0.26}Os_{0.25}Fe_{0.01}Rh_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
18	36.65	35.81	27.05	—	—	—	0.49	100.00	$Ru_{0.41}Os_{0.29}Ir_{0.29}Fe_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
19	27.07	36.53	36.4	—	—	—	—	100.00	$Ru_{0.52}Ir_{0.27}Os_{0.21}$	Рутений осмиево-иридиевый
20	27.07	36.53	36.4	—	—	—	—	100.00	$Ru_{0.52}Ir_{0.27}Os_{0.21}$	Рутений осмиево-иридиевый
21	33.83	36.83	26.64	—	—	—	2.70	100.00	$Ru_{0.39}Ir_{0.28}Os_{0.26}Fe_{0.07}$	Рутений осмиево-иридиевый
22	30.71	34.43	30.64	0.42	3.81	—	—	100.00	$Ru_{0.45}Ir_{0.27}Os_{0.24}Pt_{0.03}Rh_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
23	31.58	34.22	31.21	—	2.65	—	0.34	100.00	$Ru_{0.46}Ir_{0.26}Os_{0.25}Pt_{0.02}Fe_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
24	32.19	34.13	30.35	—	2.98	—	0.36	100.00	$Ru_{0.45}Ir_{0.27}Os_{0.25}Pt_{0.02}Fe_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый

Примечание. 1–3 – проба Ка-Эк2; 4–24 – проба Ка-Эк2-3. Tescan Vega 3 sbu, аналитик И.А. Блинов.

Note. 1–3 – sample Ка-Эк2; 4–24 – sample Ка-Эк2-3. Tescan Vega 3 sbu, analyst I.A. Blinov.

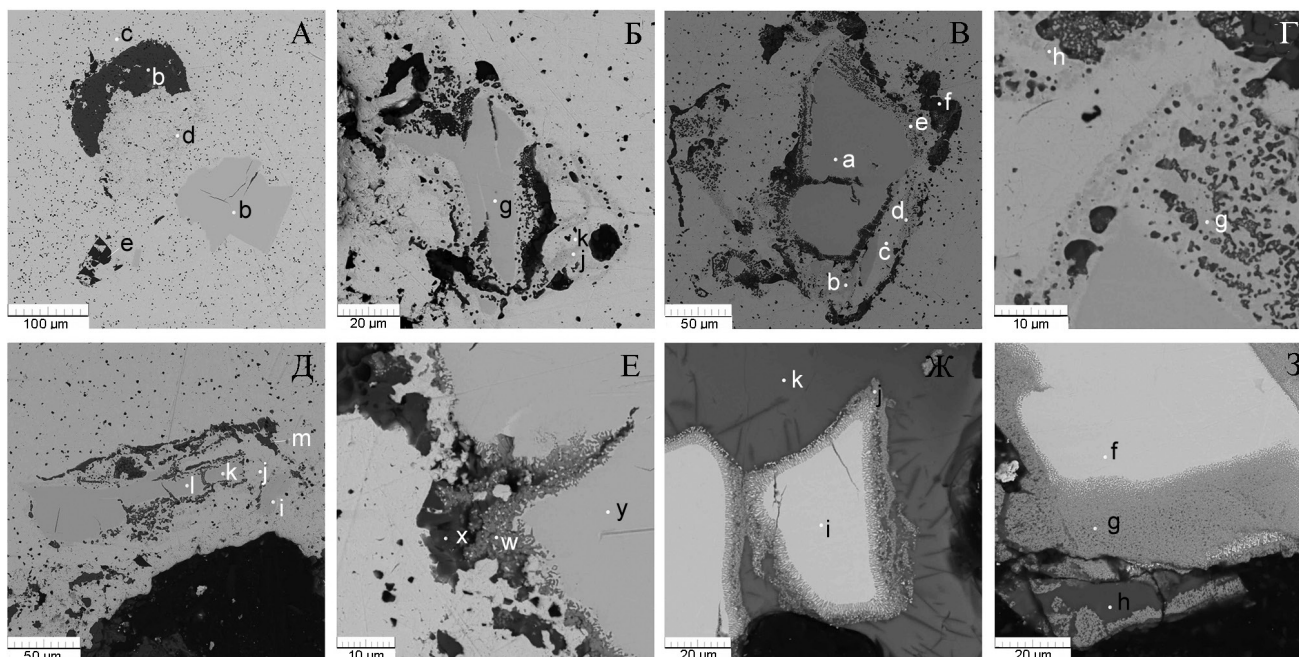


Рис. 10. Типы микровключений рутения из расплава золота (BSE-фото, аншлиф Ка-Эк2-3) и кристаллы на поверхности золотого королька (Ка-Эк2).

А – первого типа (без видимой каймы); Б – второго типа (с фрагментами Ru до 3–5 мкм, испытавшие незначительное преобразование); Г, Д – третьего типа (с тонкозернистой каймой толщиной 2–20 мкм, состоящей из фрагментов Ru до 2–3 мкм и наноразмерных частиц менее 1 мкм, редко до 2 мкм); Е – четвертого типа (в краевой части золотого королька, с каймой $\text{OsO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{IrO}_2$); Ж, 3 – четвертого типа (в кровле королька).

Рис. 10. Types of Ru microinclusions from gold melt (BSE image, polished section Ка-Эк2-3) and crystals on the surface of gold regulus (Ка-Эк2).

А – first type without visible rim; Б – second type with Ru fragments up to 3–5 μm; Г, Д – third type with fine-grained rim 2–20 μm wide composed of 2–3 μm Ru fragments and nanoscale particles (less 1 μm, rarely up to 2 μm), Е – fourth type in edge of gold regulus with $\text{OsO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{IrO}_2$ rim; Ж, 3 – fourth type in the top of gold regulus.

Результаты рентгеноспектрального анализа чёрной каймы на рутении (мас. %) Таблица 5
Table 5

Microprobe data of black rim on ruthenium (wt.%)

№	№ пробы	IrO_2	Ru_2O_3	OsO_2	FeO	TiO_2	SiO_2	Сумма
1	Ка-Эк2	18.44	41.41	38.25	1.46	–	–	100.00
2		42.69	37.62	16.86	0.62	0.36	1.85	100.00
3		31.02	35.24	30.93	2.36	–	–	99.55
4	Ка-Эк2-3	3.77	44.12	41.01	11.10	–	–	100.00
5		22.83	45.27	29.19	2.71	–	–	100.00

Примечание. Tescan Vega 3 sbu, аналитик И.А. Блинов.

Note. VEGA3 TESCAN sbu, analyst I.A. Blinov.

2 мкм. Состав оксидов, мас. %: OsO_2 29–41, Ru_2O_3 44–45, IrO_2 4–29. Подобная кайма покрывает зёрна платиноидов в кровле королька (см. рис. 10Ж, 3, табл. 5, ан. 2, 3).

В аншлифе Ка-Эк-3 (рис. 11) золото содержит 18 первичных микровключений рутения размером 3–20 мкм. Часть из них сопровождается наноразмерными частицами и плёнками оксидов Ru, Os, Ir (рис. 12). Состав первичных и соответствующих

им вторичных микровключений приведён в таблице 6. Оксидные каймы содержат, мас. %: OsO_2 10–38, Ru_2O_3 20–48, IrO_2 27–40. Рутений неизменных первичных микровключений из аншлифа Ка-Эк2-3 образует компактное поле в нижней части рутениевого сектора (рис. 13А, синие точки). Вторая группа микровключений отличается несколько повышенными содержаниями рутения (красные квадраты), а третья группа сильно пре-

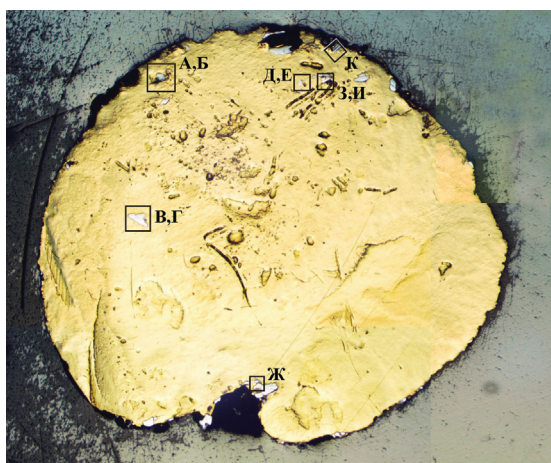


Рис. 11. Средняя часть королька золота с микровключениями рутения (рельефные зёрна, аншлиф Ка-Эк2-3).

Квадраты – участки исследования (см. рис. 12); ширина снимка 12 мм.

Fig. 11. Middle part of gold regulus with Ru microinclusions (polished section Ка-Эк2-3); microinclusions – relief grains. Squares are areas of study (see Fig. 12), image width is 12 mm. Reflected light.

образованных вторичных микровключений (красные кружки) приближены к стороне Ir–Os. В них понижены содержания осмия, как это было ранее показано для вторичных микровключений из археологического золота (Зайков и др., 2015). Имеются некоторые отличия в составе каймы зёрен рутения в кровле королька и в микровключениях четвёртого типа (см. рис. 13Б, 13Г): микровключения содержат несколько больше Ru_2O_3 .

В аншлифе Ка-Эк3 эти тенденции проявлены аналогично (см. табл. 6; табл. 7). Концентрации осмия во вторичных микровключениях уменьшаются с 36–38 до 14–16 мас. %. В оксидных каймах содержания OsO_2 10–36, Ru_2O_3 20–47, IrO_2 27–40, Rh_2O_3 1–2 мас. %. В некоторых анализах выявлены примеси Sb_2O_3 0.58, TiO_2 0.74, SiO_2 1.27–2.58, CuO 0.07–0.42 мас. %.

Таким образом, проведённый эксперимент подтвердил изменение состава платиноидов в золотом расплаве, установленном ранее при изучении археологического золота. По сравнению с воздействием расплава меди (Анкушев и др., 2016), уменьшение содержания осмия не сопровождается увеличением концентраций иридия.

Обсуждение результатов

Анализ распространения микровключений платиноидов в древних золотых изделиях был дан

ранее (Зайков и др., 2015) с учётом зарубежных публикаций. Основными районами являются Ближний Восток, включая археологические памятники Ирака, Сирии, Турции, Ирана (см. рис. 14). Особенно детально исследованы украшения из древнего города Ур, которому посвящён ряд работ (Young, 1972; Whitmore, Young, 1973; Jansen et al., 2016). Дж. Огден (Ogden, 1976; 1977) дал всесторонний обзор включений металлов платиновой группы в археологическом золоте Египта. В работе Н. Микса и М. Тайта (Meeks, Tite, 1980) охарактеризованы осмиевые минералы в артефактах Ирака, Сирии, Палестины, Кипра, Крита и Турции. Д. Уильямс и Дж. Огден (1995) и Н. Микс (Meeks, 2000) опубликовали данные о включениях этого минерала в древних изделиях из Греции. Детальный обзор находок осмия в золоте Малой Азии привёл П. Крэдок (Craddock, 2000).

Для территории России данные о распространении микровключений получены нами (Зайков и др., 2010, 2015а). Наиболее насыщены микровключениями изделия из уральских и алтайских сокровищ, что объясняется широким распространением в этих регионах платиноносных гипербазитов и использованием скифскими племенами россыпного золота с примесью платиноидов.

В зарубежных публикациях не отмечалось воздействия золотого расплава на микровключения платиноидов. Лишь Дж. Огден (Ogden, 1977) упоминает о возможности такого влияния по экспериментальным данным, и наша работа подтверждает это предположение. Причиной является разный метод исследования микровключений: наши зарубежные коллеги преимущественно извлекали соответствующие зёрна из предметов и готовили шашки для изучения под электронным микроскопом. Мы исследовали обрывки золотой фольги, покрывавшей бронзовые, железные и деревянные изделия, что давало возможность видеть микровключения в окружающем металле.

Сравним полученные нами данные по составу микровключений из исследованных археологических памятников и экспериментальных данных (рис. 15). Фигуративные точки составов первичных крупных зёрен имеют обычное положение в рутениевом и, частично, осмиевом секторах. Изменение состава происходило постепенно, что отражено в образовании вторичных микровключений слабо- и интенсивно преобразованных. Это установлено при изучении состава предметов из Филипповки, Фанагории и по экспериментальным данным. Та-

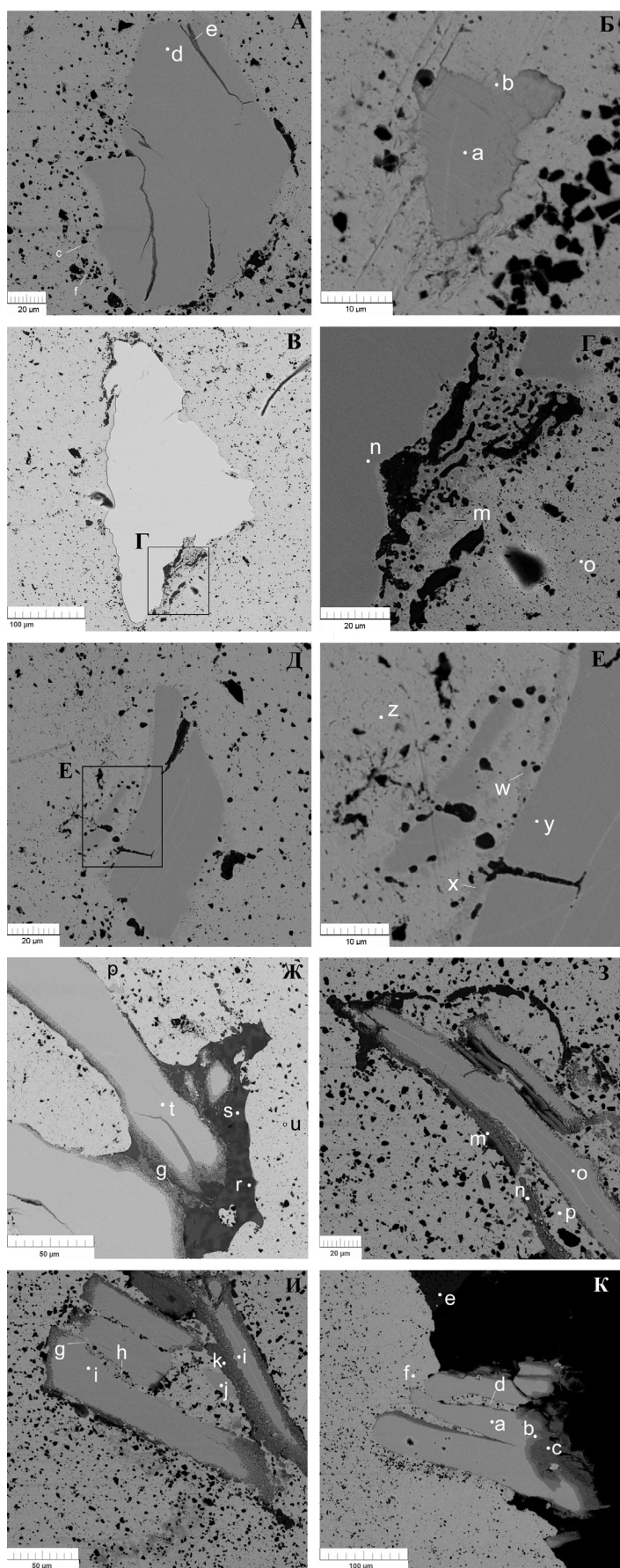


Рис. 12. Микровключения рутения из расплава золота (BSE-фото, аншлиф Ка-Эк3). Квадраты – участки детальных исследований.

Fig. 12. Ru microinclusions from gold melt (BSE image, polished section Ка-Эк3). Squares are areas of detailed study.

ким образом, подтверждается, что образование вторичных микровключений вызвано, главным образом, процессами десквамации, а не механическим разрушением. В последнем случае состав микровключений был бы одинаков.

Сравнение исследованных микровключений с подобными образованиями в изделиях других регионов выполнено только для алтайских памятников. В результате их изучения установлено, что большая часть фольги получена с применением амальгамирования (Щербаков, Рослякова, 2000), и воздействия золотого расплава на микровключения в них не обнаружено.

В результате эксперимента подтверждено, что вторичные включения платиноидов всегда отличаются от первичных в сторону уменьшения доли осмия. Такое поведение связано с различной устойчивостью компонентов к окислению. Можно полагать, что платиноиды при нагревании ведут себя подобно соответствующим металлам (Os, Ru, Ir). Несмотря на то, что все металлы платиновой группы являются тугоплавкими, в измельченном порошкообразном состоянии при высоких температурах эти металлы окисляются, и их реакционная способность значительно возрастает (Рипан, Четьяну, 1972; Масленицкий, 1987). Так, измельченный порошок осмия медленно окисляется при комнатной температуре на воздухе до OsO_4 и даже может гореть при нагревании. В компактном состоянии осмий устойчив к окислению до 400 °С. Компактный рутений не окисляется на воздухе до 930 °С. Иридий устойчив на воздухе при обычной температуре и при нагревании. При прокаливании порошка иридия в токе O_2 при 600–1000 °С образуется диоксид IrO_2 в незначительном количестве. Выше 1200 °С в атмосфере O_2 иридий частично испаряется в виде триоксида IrO_3 . В ряду элементов платиновой группы устойчивость к окислению возрастает в ряду Os–Ru–Ir–Pt–Rh–Pd.

Таким образом, в золотом расплаве в смеси Os–Ru–Ir наименее устойчивым является Os,

Результаты рентгеноспектрального микроанализа микровключений рутения по данным эксперимента (англиф Ка-Эк3)

Таблица 6

Table 6

Microprobe data of Ru microinclusions according to experimental data (polished section Ка-Эк3)

№ на рис. 1	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	Сумма	Формула	Наименование
1	34.42	31.61	32.28	—	1.42	—	0.49	—	100.22	$\text{Ru}_{0.47}\text{Os}_{0.27}\text{Ir}_{0.24}\text{Fe}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
2	34.16	31.03	32.15	0.97	1.52	—	0.36	—	100.20	$\text{Ru}_{0.47}\text{Os}_{0.26}\text{Ir}_{0.24}\text{Rh}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
3	14.03	49.34	36.15	—	—	—	0.48	—	100.00	$\text{Ru}_{0.51}\text{Ir}_{0.37}\text{Os}_{0.11}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
4	14.11	60.94	24.95	—	—	—	—	—	100.00	$\text{Ir}_{0.50}\text{Ru}_{0.39}\text{Os}_{0.11}$	Иридий осмиево-рутениевый
5	38.52	32.7	27.67	0.55	—	—	0.55	—	100.00	$\text{Ru}_{0.41}\text{Os}_{0.31}\text{Ir}_{0.26}\text{Fe}_{0.01}\text{Rh}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
6	39.51	33.43	24.1	0.88	1.56	—	0.52	—	100.00	$\text{Ru}_{0.37}\text{Os}_{0.32}\text{Ir}_{0.27}\text{Fe}_{0.02}\text{Rh}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
7	39.95	34.22	25.12	0.32	—	—	0.38	—	100.00	$\text{Ru}_{0.38}\text{Os}_{0.33}\text{Ir}_{0.28}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
8	40.45	34.05	23.68	0.75	—	—	0.38	—	99.31	$\text{Ru}_{0.37}\text{Os}_{0.33}\text{Ir}_{0.28}\text{Rh}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
9	30.47	51.53	18.00	—	—	—	—	—	100.00	$\text{Ir}_{0.44}\text{Ru}_{0.29}\text{Os}_{0.27}$	Иридий осмиево-рутениевый
10	39.34	27.7	29.16	2.61	1.7	—	0.43	—	100.93	$\text{Ru}_{0.42}\text{Os}_{0.31}\text{Ir}_{0.21}\text{Rh}_{0.04}\text{Pt}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
11	44.72	32.05	22.92	0.31	—	—	—	—	100.00	$\text{Os}_{0.37}\text{Ru}_{0.36}\text{Ir}_{0.26}\text{Rh}_{0.01}$	Осмий иридиево-рутениевый
12	28.79	38.82	32.39	—	—	—	—	—	100.00	$\text{Ru}_{0.48}\text{Ir}_{0.30}\text{Os}_{0.22}$	Рутений осмиево-иридиевый
13	22.16	36.43	40.08	1.33	—	—	—	—	100.00	$\text{Ru}_{0.55}\text{Ir}_{0.27}\text{Os}_{0.16}\text{Rh}_{0.02}$	Рутений осмиево-иридиевый
14	36.94	31.52	28.31	0.60	2.55	0.45	0.49	—	100.87	$\text{Ru}_{0.42}\text{Os}_{0.25}\text{Ir}_{0.24}\text{Pt}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Rh}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
15	35.64	32.57	28.68	0.40	—	—	1.10	0.96	99.36	$\text{Ru}_{0.42}\text{Os}_{0.28}\text{Ir}_{0.25}\text{Fe}_{0.05}\text{Rh}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
16	15.35	41.67	42.43	—	—	0.55	—	—	100.00	$\text{Ru}_{0.58}\text{Ir}_{0.30}\text{Os}_{0.11}\text{Pd}_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
17	16.11	45.34	38.55	—	—	—	—	—	100.00	$\text{Ru}_{0.54}\text{Ir}_{0.34}\text{Os}_{0.12}$	Рутений осмиево-иридиевый
18	36.17	32.32	28.37	1.38	1.83	—	0.47	—	100.54	$\text{Ru}_{0.42}\text{Os}_{0.28}\text{Ir}_{0.25}\text{Rh}_{0.02}\text{Pt}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
19	38.88	29.61	29.98	1.83	—	—	0.44	—	100.73	$\text{Ru}_{0.43}\text{Os}_{0.30}\text{Ir}_{0.23}\text{Rh}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
20	35.84	30.58	27.97	1.12	3.80	—	0.42	—	99.73	$\text{Ru}_{0.42}\text{Os}_{0.28}\text{Ir}_{0.24}\text{Pt}_{0.03}\text{Rh}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
21	35.73	30.64	30.96	2.14	—	—	0.53	—	100.00	$\text{Ru}_{0.45}\text{Os}_{0.28}\text{Ir}_{0.23}\text{Rh}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
22	36.50	28.72	30.12	2.00	1.90	—	0.49	—	99.73	$\text{Ru}_{0.44}\text{Os}_{0.28}\text{Ir}_{0.22}\text{Rh}_{0.03}\text{Pt}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
23	40.80	32.23	26.20	0.29	—	—	0.48	—	100.00	$\text{Ru}_{0.40}\text{Os}_{0.33}\text{Ir}_{0.26}\text{Fe}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
24	38.70	33.65	25.22	0.38	1.39	—	0.44	—	99.78	$\text{Ru}_{0.39}\text{Os}_{0.31}\text{Ir}_{0.27}\text{Fe}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}\text{Rh}_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый

Примечание. Полуколичественным методом выделены анализы вторичных микровключений, интенсивно преобразованных. Tescan Vega 3 sbu, аналитик И.А. Блинов.

Note. Secondary strongly altered microinclusions are typed in bold. Tescan Vega 3 sbu, analyst I.A. Blinov.

Таблица 7

**Результаты рентгеноспектрального анализа чёрной каймы
на рутении (аншлиф Ка-Эк3)**

Table 7

Microprobe data of black rim on ruthenium (polished section Ка-Эк3)

№ на рис. 12	IrO ₂	Ru ₂ O ₃	OsO ₂	Rh ₂ O ₃	PtO ₂	Sb ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Сумма
6	28.23	30.66	36.43	—	—	—	1.70	0.74	2.58	0.42	100.77
7	27.27	39.92	26.06	1.10	—	0.58	1.40	—	2.48	0.31	99.12
8	31.47	28.79	38.27	0.94	—	—	0.53	—	—	—	100.00
9	31.16	30.64	38.20	—	—	—	—	—	—	—	100.00
10	27.73	36.53	26.70	2.22	—	—	4.76	—	—	0.07	99.61
11	38.18	19.83	39.86	—	1.38	—	0.55	—	—	—	93.32
12	40.29	47.82	9.73	—	—	—	0.75	—	1.27	0.13	100.00

Примечание. Tescan Vega 3 sbu, аналитик И.А. Блинов.

Note. Tescan Vega 3 sbu, analyst I.A. Blinov.

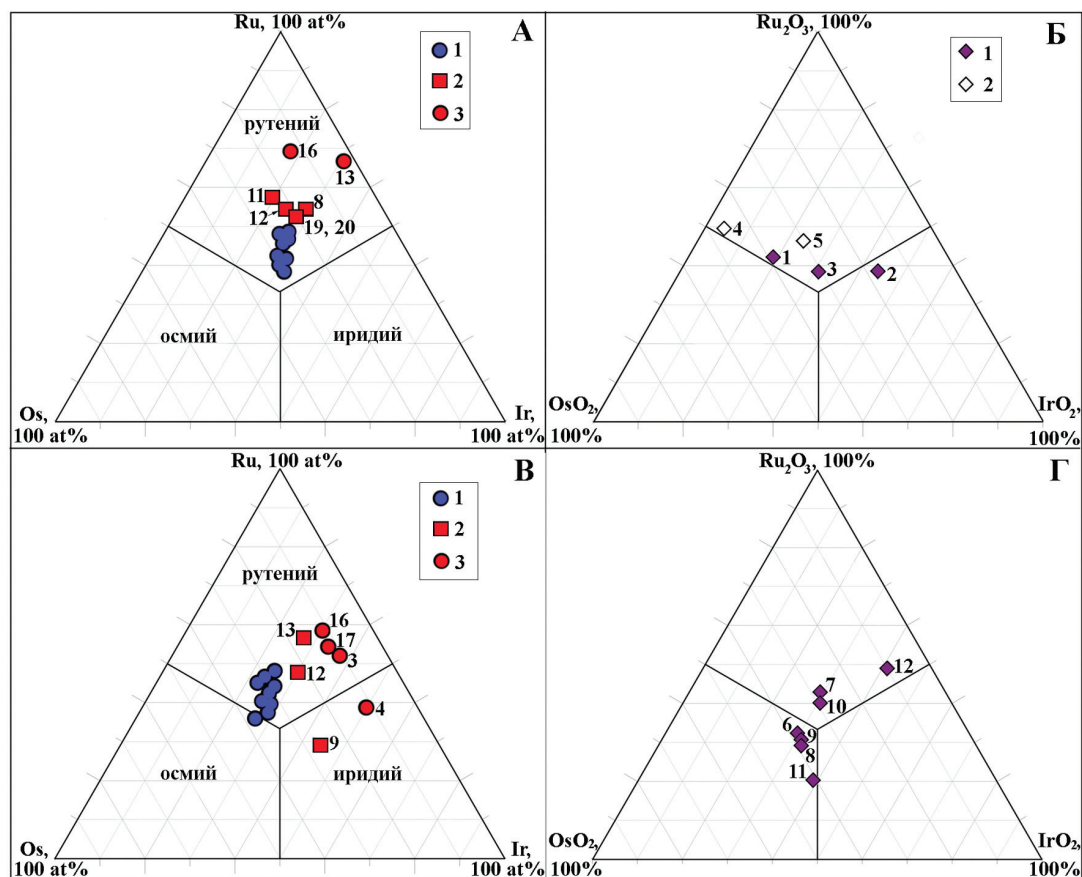


Рис. 13. Диаграммы составов микровключений рутения.

А, Б – аншлиф Ка-Эк2-3, система Os-Ru-Ir: 1 – рутений первичных микровключений, 2 – рутений вторичных микровключений слабо преобразованных, 3 – рутений вторичных микровключений интенсивно преобразованных; Б – система OsO₂-Ru₂O₃-IrO₂: 1 – кайма в зерне рутения в кровле королька, 2 – кайма в микровключении рутения четвёртого типа; В, Г – аншлиф Ка-Эк3: В – изменение состава микровключений под влиянием золотого расплава, Г – оксидная кайма четвёртого типа на первичных микровключениях.

Fig. 13. Diagrams of composition of Ru microinclusions (polished section Ка-эк2-3).

А, Б – polished section Ка-Эк2-3, Os-Ru-Ir system: 1 – primary Ru microinclusions, 2 – secondary weakly altered Ru microinclusions, 3 – secondary strongly altered Ru microinclusions; Б – OsO₂-Ru₂O₃-IrO₂ system: 1 – rim of Ru grain on top of gold regulus, 2 – rim of the fourth type of Ru microinclusion; В, Г – polished section Ка-Эк3: В – variation in composition of microinclusions under influence of gold melt, Г – oxide rim of the fourth type on primary microinclusions.

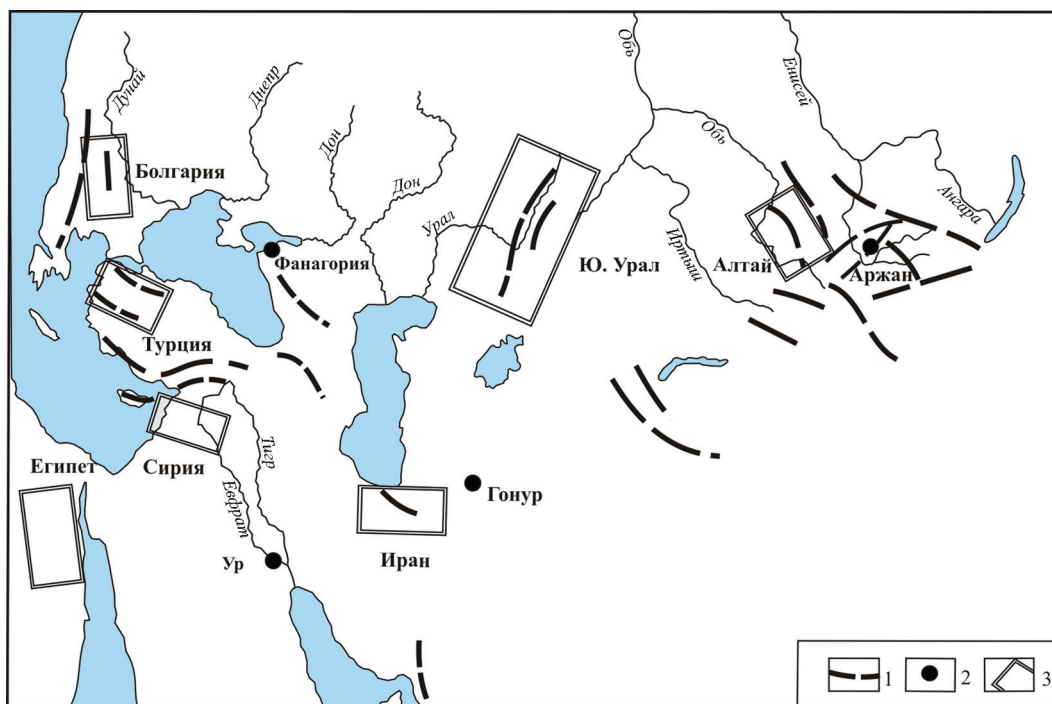


Рис. 14. Схема размещения археологических памятников Евразии с изделиями, содержащими микровключения платиноидов (Зайков и др., 2016).

1) офиолитовые зоны с платиноносными гипербазитовыми массивами, контролирующими размещение россыпей золота с платиноидами; 2) одиночные археологические памятники с микровключениями платиноидов в золотых изделиях; 3) участки распространения археологических памятников с золотыми изделиями, содержащими микровключения платиноидов.

Fig. 14. Position of archaeological sites in Eurasia with PGM-bearing gold products (Zaykov et. al., 2016).

1) ophiolite zones with Pt-bearing ultramafic massifs, which control the location of gold placers with platinoids; 2) single archaeological sites with platinoid microinclusions in gold products; 3) distribution areas of archaeological sites with PGM-bearing gold products.

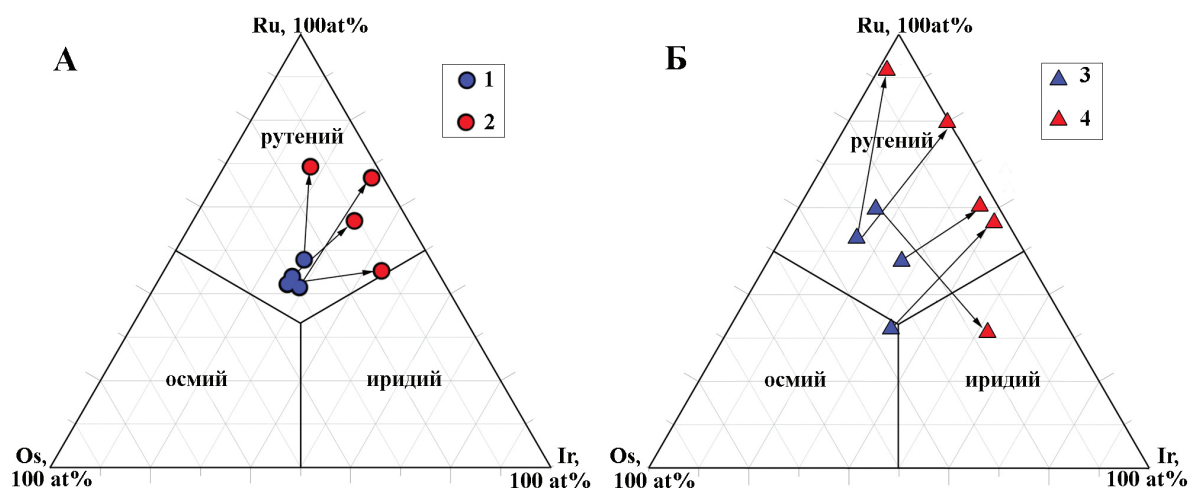


Рис. 15. Состав микровключений платиноидов, испытавших воздействие золотого расплава, на диаграмме Os-Ru-Ir по природным (А) и экспериментальным (Б) данным.

1, 2 – микровключения в золотых изделиях: 1 – первичные, 2 – вторичные; 3, 4 – микровключения в золоте эксперимента: 3 – первичные, 4 – вторичные.

Fig. 15. Composition of PGM microinclusions underwent influence of gold melt on Os-Ru-Ir diagram: natural (A) and experimental (Б) data.

1, 2 – microinclusions in gold products: 1 – primary, 2 – secondary; 3, 4 – microinclusions in experimental gold melt: 3 – primary, 4 – secondary.

который окисляется в первую очередь и возгоняется, в связи с чем во всех случаях уменьшается его содержание во вторичных выделениях платиноидов. Обогащение вторичных выделений платиноидов рутением, скорее всего, связано с его разложением при высокой температуре по реакции: RuO_2 950–1250 °C = Ru + O₂.

Заключение

1. По сравнению с полученными ранее данными мы удалось детализировать процесс изменения состава микровключений рутения и осмия в древних украшениях под воздействием золотого расплава. Изменения в обоих случаях идентичны и заключаются в образовании слабо- и интенсивно преобразованных микрочастиц. В рутении из золотых изделий Филипповки I установлено три случая слабо преобразованных микровключений и 5 случаев – интенсивно изменённых. В осмии из золотого листка Фанагории соотношение этих разностей 3:10, причём интенсивно изменённые вторичные микровключения образуют компактную группу, соответствующую иридий–рутениевому тренду.

2. Экспериментами работой по проверке результатов исследования древних изделий установлено, что выявленная тенденция выноса осмия из микровключений реальна. В золотом расплаве, полученном из россыпного золота, наряду с первичными микровключениями, образуются вторичные частицы с пониженным содержанием осмия. Наряду с этим в эксперименте установлены оксидные ореолы вокруг первичных микровключений, состоящие из OsO₂, Ru₂O₃, IrO₂.

3. Сравнение с микровключениями из других регионов показывает, что воздействие не проявлено в изделиях, полученных при участии амальгамирования. Такие изделия выявлены в Алтайских курганах. Это показывает, что установленное воздействие золотого расплава на микровключения платиноидов должно учитываться при определении ареалов распространения технологий получения золотой фольги – с использованием плавления золотого концентрата и с использованием амальгамирования.

4. В результате выполненной работы определились вопросы, которые требуют решения и уточнения при продолжении исследований по данной тематике.

При изучении зёрен платиноидов из россыпей установлено, что наряду с минералами системы

Os–Ru–Ir в них содержатся зёрна платины. В древних золотых изделиях таковых микровключений не установлено. Причиной, по-видимому, является высокая растворимость платины в золотом расплаве. Так, при температуре 1070 °C расплав золота может содержать до 10 ат. % Pt (Вол, Каган, 1976). Растворимость Os и Ru значительно ниже: 2.86 и 2.78 ат. %, соответственно. Такое предположение подтверждается повышенными содержаниями платины в древних золотых изделиях, установленных в артефактах Урала и Алтая (Зайков и др., 2016).

В микровключениях не установлены частицы сульфидов, арсенидов, теллуридов, обычных для зёрен платиноидов из россыпей (Зайков и др., 2016). Видимо причина в том, что данные минералы под воздействием расплава диссоциируют, и крупные зёрна платиноидов распадаются на отдельные фрагменты.

Неясна причина отсутствия в золоте древних изделий микровключений хромшпинелидов, повсеместных в россыпях с платиноидами. Эти минералы устойчивы при температуре выше точки плавления золота – порядка 1200 °C.

Исследования выполнены при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011, в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН 15-134-569 и проекта РФФИ № 15-05-00311.

Авторы благодарят за помощь в подготовке эксперимента О.С. Теленкова и К.А. Новоселова, за консультации – В.Н. Анфилогова и Р.Ш. Насырова.

Литература

Анкушев М.Н., Рыжков В.М., Блинов И.А., Зайков В.В., Рассомахин М.А. (2016) Явления взаимодействия микровключений платиноидов с расплавом меди по экспериментальным данным. *Геоархеология и археологическая минералогия–2016*. Миасс, ИМин УрО РАН, 148–153.

Блинов И.А., Анкушев М.Н., Яблонский Л.Т., Халяпина О.А. (2014) Состав золотых, серебряных и бронзовых изделий из могильника Филипповка I (курган 1, погребение 2). *Геоархеология и археологическая минералогия–2014*. Миасс, ИМин УрО РАН, 84–92.

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

Зайков В.В., Зайкова Е.В., Котляров В.А. (2010) Осмиевый след по минеральным включениям в древних золотых изделиях. *Археология, этнография и антропология Евразии*, (1), 37–43.

- Зайков В.В., Дашковский П.К., Зайкова Е.В., Котляров В.А., Юминов А.М., Блинов И.А.** (2015) Микровключения платиноидов в древних золотых изделиях: распространение, состав, преобразования. *Минералогия*, 1(2), 37–53.
- Зайков В.В., Котляров В.В., Зайкова Е.В.** (2015) Состав и преобразования микровключений минералов системы Os – Ir – Ru в древних золотых изделиях. *Записки РМО*, 144(3), 106–112.
- Зайков В.В., Таиров А.Д., Зайкова Е.В., Юминов А.М., Котляров В.А.** (2016) Благородные металлы в рудах и древних золотых изделиях Центральной Евразии. Челябинск, Каменный пояс, 320 с.
- Зайков В.В., Яблонский Л.Т., Дашковский П.К., Котляров В.А., Зайкова Е.В., Юминов А.М.** (2016) Микровключения платиноидов группы осмия в древних золотых изделиях Сибири и Урала. *Археология. Этнография. Антропология Евразии*, 44(1), 51–61.
- Золото Фанагории (2015) Ред. М.Ю. Трейстер. М., Институт археологии РАН, 604 с.
- Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С.** (1987) Металлургия благородных металлов. 2-е изд., перераб. и доп., М., Металлургия, 432 с.
- Пшеничнюк А.Х.** (2003) Олени Филипповки. *Золотые олени Евразии*. СПб., Гос. Эрмитаж, 9–12.
- Рипан Р., Четяну И.** (1972) Неорганическая химия. Химия металлов. Т. 2. М., Мир, 871 с.
- Уильямс Д., Огден Дж.** (1995) Греческое золото. Ювелирное искусство классической эпохи V–IV века до н. э. СПб., АО «Славия», 272 с.
- Щербаков Ю.Г., Рослякова Н.В.** (2000) Состав золотых изделий, источников металла и способов их обработки. *Феномен Алтайских мумий*, Новосибирск, Изд-во ИАиЭ СО РАН, 179–187.
- Эмсли Дж.** (1993) Элементы. М., Мир, 256 с.
- Яблонский Л.Т.** (2008) Сарматы Южного Приуралья. *Сокровища сарматских вождей (материалы раскопок Филипповских курганов)*, Оренбург, Печатный дом Димур, 17–32.
- Craddock P.T.** (2000) The Platinum Group Element Inclusion / A. Ramage, P. Craddock. *King Croesus Gold: Excavations at Sardis*, London, Cambridge, 234–244.
- Harris D., and Cabri L.** (1991) Nomenclature of platinum-group-element alloys: Review and revision. *Canadian Mineralogist*, 29, 231–237.
- Lavrent'ev Yu.G., Karmanov N.S., Usova L.V.** (2015) Electron probe microanalysis of minerals: microanalyzer or scanning electron microscope? *Russian Geology and Geophysics*, 56, 1154–1161.
- Meeks N.D., Tite M.S.** (1980) The analysis of platinum-group element inclusions in gold antiquities. *Journal of Archaeological Science*, 7(3), 267–275.
- Meeks N.D.** (2000) Scanning Electron Microscopy of the Refractory Remains and the Gold. / A. Ramage, P. Craddock. *King Croesus' Gold: Excavations at Sardis and the History of Gold Refining (Archaeological Exploration of Sardis, 11)*. London, Cambridge, 99–156.
- Ogden J.M.** (1976) The So-called Platinum Inclusion in Egyptian Goldwork. *Journal of Egyptian Archaeology*, 62, 138–144.
- Ogden J.M.** (1977) Platinum Group Inclusions in Ancient Gold Artifacts. *Journal of the Historical Metallurgical Society*, 11, 53–72.
- Whitmore F.E., Young W.J.** (1973) Application of the Laser Microprobe and Electron Microprobe in the Analysis of Platiniridium Inclusion in Gold. W.Y. Young (ed.). *Application of Science in Examination of Art*, Boston, 88–95.
- Young W.J.** (1972) The Fabulous Gold of the Pactolus Valley. *Bulletin of Boston museum of Fine Arts*, 5–13.
- Yansen M., Aulbach S., Hauptmann A., Hofer H.E., Klein S., Kruger M., Zettler R.L.** (2016) Platinum group placers minerals un ancient gold artifacts – Geochemistry and osmium isotopes of inclusions in Early Bronze Age from Ur / Mesopotamia. *Journal of Archaeological Science*, 68, 12–23.
- Zaykov V.V., Kotlyarov V.A., Zaykova E.V., Melekestseva I. Yu.** (2017) The Phenomenon of the Influence of Gold Melt on Microinclusions of Platinum Group Minerals in Ancient Gold Objects. *Archaeometry*, 59(1), 96–104.

References

- Ankushev M.N., Ryzhkov V.M., Blinov I.A., Zaykov V.V., Rassomakhin M.A.** (2016) [Phenomens of interaction between platinoid microinclusions and copper melt according to experimental data]. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya–2016, Miass, Imin UrO RAN [Geoarcheology and archeological mineralogy-2016]*. Miass, Institute of Mineralogy UB RAS, 148–153. (in Russian)
- Blinov I.A., Ankushev M.N., Yablonskiy L.T., Khatyapina O.A.** (2014) [Composition of gold, silver and bronze artefacts from the Filippovka I burial mound (mound 1, burial 2)]. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya–2014, Miass, Institut Mineralogii UrO RAN [Geoarcheology and archeological mineralogy-2014]*, Miass, Institute of Mineralogy UB RAS, 84–92. (in Russian)
- Emsli Dzh.** (1993) [Elements]. Moscow, Mir, 256 p. (in Russian)

Gold of Phanagoria (2015) By Ed. M.Yu. Treyster. Moscow, Institut arkhologii RAN [Institute of Archaeology RAS], 604 p. (in Russian)

Maslenitskiy I.N., Chugayev L.V., Borbat V.F., Nikitin M.V., Strizhko L.S. (1987) [Precious metal metallurgy], Moscow: Metallurgiya, 432 p. (in Russian)

Pshenichnyuk A.Kh. (2003) [Filippovka deers]. *Zolotyie oleni Yevrazii, Sankt-Peterburg: Gos. Ermitazh* [Golden deers of Eurasia, Saint-Petersburg: State Ermitazh], 9–12. (in Russian)

Ripan R., Chetyanu I. (1972) [Inorganic chemistry. Metal chemistry, vol. 2]. Moscow: Mir, 871 p. (in Russian)

Shcherbakov Yu.G., Roslyakova N.V. (2000) [Composition of gold products, metal sources and methods of their processing]. *Fenomen Altayskikh mumiy, Novosibirsk: Izd-vo IAI E SO RAN* [Phenomenon of Altai mummies, Novosibirsk: Publishing house Institute of Archaeology and Ethnography SB RAS] 179–187. (in Russian)

Vol A.Ye., Kagan I.K. (1976) [Structure and properties of double metal systems, vol. 3]. Moscow, Nauka, 814 p. (in Russian)

Uil'yams D., Ogden Dzh. (1995) [Greek gold. Jeweler's art of the classical era V–IV century BC] SPb, AO «Slaviya», 272 p. (in Russian)

Yablonskiy L.T. (2008) [Sarmatians of the Southern Urals] *Cokrovishcha sarmatskikh vozhdov (materialy rassledovaniy Filippovskikh kurganov)*, Orenburg: Pechatnyy dom «Dimur» [Treasures of sarmatians chieftains (Filippovka burial mounds excavation materials, Orenburg: Printing house «Dimur»], 17–32. (in Russian)

Zaykov V.V., Dashkovskiy P.K., Zaykova Ye.V., Kotlyarov V.A., Yuminov A.M., Blinov I.A. (2015) [Microinclusions of PGM minerals in ancient gold products: occurrence, composition, alteration]. *Mineralogiya* [Mineralogy], 1(2), 37–53. (in Russian)

Zaykov V.V., Kotlyarov V.V., Zaykova V.V. (2015) [Composition and transformations of the Os-Ir-Ru system mineral microinclusions in ancient gold jewelry]. *Zapiski RMO* [Proceedings of RMS], 144 (3), 106–112. (in Russian)

Zaykov V.V., Tairov A.D., Zaykova Ye.V., Yuminov A.M., Kotlyarov V.A. (2016) [Precious metals in ores and ancient gold artifacts of Central Eurasia]. Chelyabinsk, Kamennyi poyas, 320 p. (in Russian)

Zaykov V.V., Yablonskiy L.T., Dashkovskiy P.K., Kotlyarov V.A., Zaykova Ye.V., Yuminov A.M. (2016) [Platinoid microinclusions of native osmium group in ancient gold artifacts from Siberia and the Urals]. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*, 44(1), 51–61.

Поступила в редакцию 10 сентября 2017 г.