

Deraisme A., Barrandon J.-N. Unofficial coinage in the third century AD in the Gallo-Roman world: chemical and physical analyses for determining the localization of the workshop // *Archaeometry* 50, 5 (2008). P. 835–854.

Ettler V., Ervinka R.C., Johan Z. Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech republic): towards estimation of historical smelting conditions // *Archaeometry* 51, 6 (2009). P. 987–1007.

Giovannelli G., Natali S., Bozzini B., Siciliano A., Sarcinelli G., Vitale R. Microstructural characterization of early western greek incuse coins // *Archaeometry* 47, 4 (2005). P. 817– 833.

М.Н. Анкушев¹, В.М. Рыжков¹, И.А. Блинов¹, В.В. Зайков^{1,2}, М.А. Рассомахин³

¹– *Институт минералогии УрО РАН, ankushev_maksim@mail.ru*

²– *Южно-Уральский госуниверситет, филиал в г. Миассе*

³– *Ильменский государственный заповедник*

Явления взаимодействия микровключений платиноидов с расплавом меди по экспериментальным данным

При исследовании древних золотых изделий раннего железного века установлено изменение состава зерен платиноидов, попавших в расплав при изготовлении украшений. Оно выражается в формировании ореола микрочастиц размером 1–2 мкм, в которых уменьшается содержание осмия и увеличивается – иридия и рутения [Зайков и др., 2016а]. Для выяснения процесса взаимодействия платиноидов с расплавами намечена серия экспериментов по их поведению в расплавах меди и золота, имеющих близкую температуру плавления (1083.45 °С – у меди и 1063.85 °С – у золота [Эмсли, 1993]). В данной статье изложен опыт проведения таких исследований для медного расплава.

В качестве исходного материала использована черновая медь ЗАО «Карабашмедь» состава (мас. %): Cu 99.97, Fe 0.03. Металлический слиток был измельчен с помощью твердосплавного бура до фракции 0.5–1 мм. Зерна платиноидов взяты из Мало-Иремельской россыпи [Зайков и др., 2016б]. Из концентрата под бинокляром выбирались наиболее крупные (0.5–0.7 мм) пластинчатые зерна минералов без сростков. Для определения состава зерен платиноидов использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр M1 MISTRAL (Bruker Nano GmbH, Германия) (аналитик М.В. Рассомахин, ИГЗ, г. Миасс). Напряжение рентгеновской трубки 50 кВ, энергетическое разрешение 135 эВ, время экспозиции 30 сек. Заявленный предел обнаружения спектрометра от 50 ppm позволяет измерять элементы от Z = 22 (Ti и более тяжелые). В результате для эксперимента был отобран концентрат состава (мас. %): Os 30–50, Ir 25–30, Ru 20–30. Точки составов платиноидов, показанные на тройной диаграмме Os-Ru+Rh+Ir (рис. 1), соответствуют рутению и осмию.

Экспериментальная плавка проводилась дважды в муфельной печи с силитовыми нагревателями в воздушной среде (ответственный за проведение эксперимента В.М. Рыжков, ИМин УрО РАН, г. Миасс). В первом эксперименте исследовалось поведение зерен рутения, во втором – осмия. Наблюдения за температурой и состоянием образца проводились в течение всего эксперимента. Измерение температуры проводилось посредством термопары. Максимально достигаемая температура в печи 1100°С. Из полученных в результате экспериментов образцов были изготовлены шлифы для изучения на оптическом микроскопе. Состав реликтов и новообразованных фаз исследовался на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с ЭДА Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов, ИМин УрО РАН, г. Миасс).

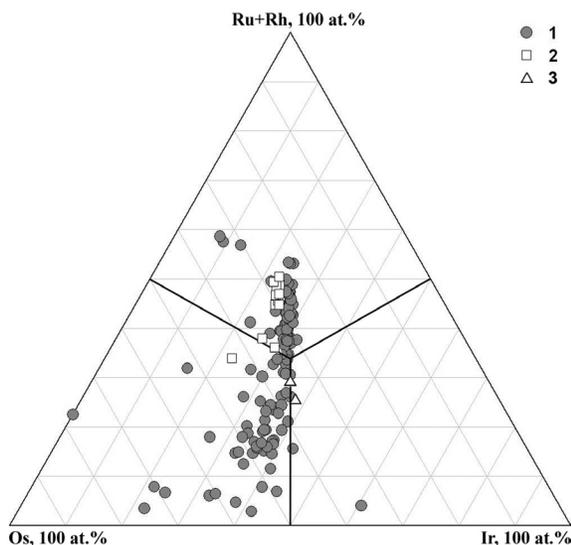


Рис. 1. Тройная диаграмма Os-Ru+Rh-Ir состава платиноидов и реликтов. 1 – составы платиноидов Мало-Иремельской россыпи, участвующие в эксперименте; 2 – состав реликтов рутения в эксперименте; 3 – то же осмия.

Эксперимент № 1. Измельченная фракция меди без частиц платиноидов была помещена в алундовый тигель диаметром 1 см, глубиной 1 см. Масса навески составила 3.01 г. Спустя 4 часа, при достижении температуры 1100°C, был получен гомогенный расплав, в который погружались частицы рутения группы № 1 (0.041 г.). При визуальном осмотре частицы тонули в расплаве. Разогрев печи сразу останавливался. После остывания расплава в печи (в течение 12 часов) из тигля были изготовлены аншлифы № ЭПГ 2-1, ЭПГ 2-2. Медь основной массы окислилась до образования сростков куприта Cu_2O и тенорита CuO в соотношении около 80 % к 20 %. В верхней части тигля содержались реликты рутения первоначального состава с частично изъеденными границами (рис. 2А). Состав реликтов указан на тройной диаграмме Os-Ru+Rh-Ir (см. рис. 1). Изменения состава рутения в пределах двух зерен не обнаружено (табл.). Вокруг частиц рутения фиксируются 3 вида новообразований (см. рис. 2):

1. Оксидная кайма вокруг реликтов рутения мощностью 5–10 мкм. Кайма пористая, состоит из тонкозернистой массы и ромбовидных кристаллов сложной оксидной фазы $\text{IrO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{OsO}_2 + \text{CuO}$ (табл., ан. 18). Размер кристаллов 5–10 мкм. Часто наблюдаются в виде сростков.

2. Металлическая фаза иридия с примесью меди (8–15 мас. %) образует субмикронные хлопьевидные и пластинчатые кристаллы, по удлинению достигающие 7 мкм (табл., ан. 12–14).

3. Ромбовидные, квадратные идиоморфные кристаллы сложной оксидной фазы $\text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{IrO}_2 + \text{CuO}$. Размер зерен до 10 мкм, встречаются сростки. Зерна находятся в общей массе куприта и тенорита, на удалении от реликтов на 10–100 мкм (табл., ан. 21–22).

Эксперимент № 2. Для плавки использовалась измельченная фракция меди с равномерно распределенными по всему объему навески зёрнами осмия. Общая масса навески составила 4.39 г. (платиноидов – 0.058 г.). Полученная смесь также была помещена в алундовый тигель диаметром 1 см, глубиной 1 см. По прошествии 4 часов, при достижении температуры 1100°C, был получен гомогенный расплав, который медленно остужался в печи в течение

Таблица

Состав реликтов и новообразованных фаз ЭПГ в расплаве меди

№	№ обр.	№ ан.	Характеристика	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Fe	Cu	Сумма	
1	ЭПГ 2-1	16048a	Реликты зерен рутения	34.43	30.03	31.24	1.35	2.77	0.19	–	100.00	
2		16049a		35.81	29.79	26.62	1.52	5.30	0.45	–	99.50	
3		16049d		36.10	30.54	29.78	1.04	2.09	0.46	–	100.00	
4		16049h		35.57	29.60	32.14	0.52	1.98	0.48	–	100.28	
5		16076a		37.01	30.33	29.29	1.14	2.56	0.40	–	100.73	
6		16076b		36.00	30.15	28.57	1.09	2.97	0.26	–	99.05	
7		16076c		36.31	30.23	29.90	1.06	2.46	0.40	–	100.36	
8		ЭПГ 2-2		16076d	36.28	29.84	29.83	1.33	2.42	0.3	–	100.00
9				16076e	35.16	29.46	32.06	1.02	0.98	0.43	–	99.11
10				16076f	35.51	29.54	32.49	1.13	1.40	0.42	–	100.49
11				16076g	33.98	29.03	32.88	1.41	1.60	0.42	–	99.32
12		16049c	Пластинчатые и перистые выделения иридия	–	83.19	0.74	1.47	5.32	–	8.42	99.15	
13		16049k		9.48	69.42	6.84	1.63	3.83	–	8.56	99.76	
14		16049g		15.09	54.09	8.97	0.74	5.28	–	15.48	99.65	

№	№ обр.	№ ан.	Характеристика	OsO ₂	IrO ₂	Ru ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	CuO	FeO	Сумма
15	ЭПГ 2-1	16048b		5.75	53.09	35.62	–	4.60	–	99.05
16		16048c		8.70	56.29	28.12	0.64	6.25	–	100.00
17	ЭПГ 2-2	16049b	Оксидная фаза у реликта	6.83	58.66	30.55	0.70	3.26	–	100.00
18		16049e		14.81	47.08	34.71	0.89	1.73	–	99.22
19		16049j		7.71	49.73	38.33	0.29	4.93	–	100.99
20		16049i		28.19	31.41	37.69	0.81	1.42	0.48	100.00
21			16049n	Оксидная фаза в основной массе	–	46.40	44.69	–	8.91	–
22		16049o		–	37.5	55.93	–	6.58	–	100.00

№	№ обр.	№ ан.	Характеристика	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Fe	Cu	Сумма
23	ЭПГ 1-1	16046a	Реликт зерна осмия	43.09	31.54	23.61	0.60	–	0.46	–	99.30
24		16046b		40.96	34.93	21.97	0.80	–	0.63	–	99.29
25	ЭПГ 1-2	16077c	Глобулярные и пластинчатые выделения иридия	0.84	90.26	2.62	1.98	0.92	–	3.38	100.00
26		16077d		0.58	91.23	1.65	1.76	2.02	–	2.76	100.00
27		16077e		0.95	88.36	2.04	1.8	1.69	–	4.27	99.11
28	ЭПГ 1-1	16046d		8.62	81.47	4.43	0.49	–	–	4.99	100.00
29		16046k		2.52	92.42	1.07	2.56	–	–	1.43	100.00
30		16046m		–	91.28	3.50	1.70	–	–	3.53	100.00

№	№ обр.	№ ан.	Характеристика	OsO ₂	IrO ₂	Ru ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	CuO	FeO	Сумма
31	ЭПГ 1-1	16046c	Оксидная фаза у реликта	1.45	72.94	19.05	0.65	5.91	–	100.00
32		16046l		–	81.94	15.20	–	2.86	–	100.00
33		16046n		2.92	78.17	14.51	0.70	3.70	–	100.00
34	ЭПГ 1-2	16077a		4.65	75.26	15.67	0.79	3.93	–	100.31
35	ЭПГ 1-1	16046h	Оксидная фаза в общей массе	2.09	21.56	69.82	–	6.10	0.43	100.00

Примечание: анализы выполнены на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов), прочерк – компонент не обнаружен.

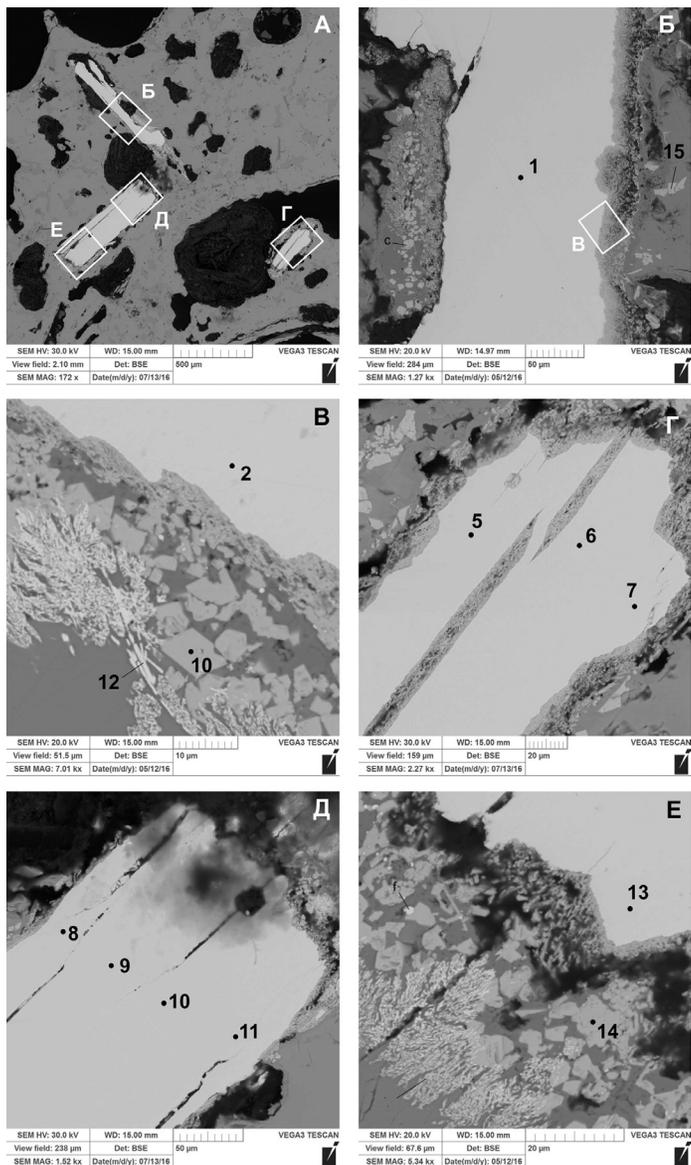


Рис. 2. Зерна рутения среди оксидов меди в верхней части расплава (эксперимент ЭПГ-1).
 А – общий вид; Б–Е – детали снимка А.

12 часов (аншлифы № ЭПГ 1–1, ЭПГ 1–2). Частицы платиноидов находились в печи с начала эксперимента, соответственно, время влияния расплава было существенно больше.

В тигле в нижней части расплава находились редкие реликты пластинчатых зерен осмия (табл., ан. 23, 24) длиной 100–150 мкм и новообразования, сохранившие форму замещенных зерен (рис. 3). Реликты осмия окружены тремя каймами.

1. Субмикронные округлые частицы иридия (табл., ан. 25–30 сделаны по наиболее крупным выделениям размером 3 × 4–15 мкм). На эту «точечную» массу наложены кристаллы ромбической формы $\text{IrO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ размером до 15 мкм (табл., ан. 27).

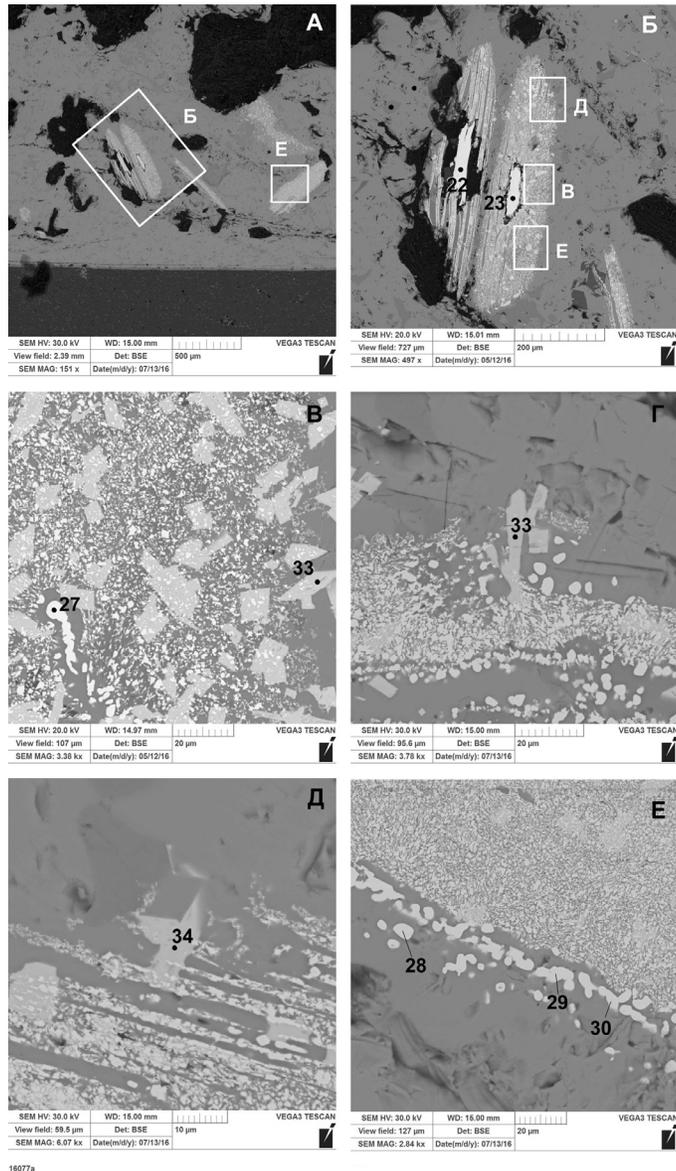


Рис. 3. Зерна осмия среди оксидов меди в нижней части расплава (эксперимент ЭПГ-2).

А – общий вид; Б–Е – детали снимка А.

2. Ромбовидные идиоморфные кристаллы сложной оксидной фазы $\text{IrO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$. Размер зерен до 20 мкм, встречаются сростки. Зерна располагаются на внешней границе каймы и на удалении от реликтов осмия, в основной массе куприта и тенорита (табл., ан. 31–35).

3. Скопления иридия на границе с оксидами меди (табл., ан. 28–30).

В основной массе присутствуют выделения оксидов алюминия и меди, возникших вследствие влияния алундового тигля (серые ромбовидные кристаллы размером 30–40 мкм).

Отличия новообразований в экспериментах. В первом эксперименте образуются пластинчатые и перистые выделения медистого иридия, содержащие осмий и рутений в коли-

честве до 8–15 %. Во втором эксперименте иридий более чистый, вплоть до фазы с содержанием Ir 92 %. Отличаются и оксидные фазы: в первом случае соотношение $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot \text{OsO}_2 = 5:3:1$, а во втором – $7:2:0.2$. Последнее объясняется более длительным воздействием расплава на платиноиды.

Несмотря на высокие температуры плавления ЭПГ, при прокаливании на воздухе осмий быстро, а рутений – постепенно, удаляются с образованием летучих тетраоксидов. Иридий является более устойчивым металлом, образуя летучие оксиды при температуре свыше 2000°C [Масленицкий, 1987].

Проведенные исследования показали активное преобразование зерен платиноидов в расплаве меди при высоких температурах в атмосфере. В результате появляется большое количество новообразованных металлических и оксидных фаз, включающих в себя медь. Существенным является образование иридия осмиево-рутениевого. Подобные фазы образуются и при воздействии на платиноиды золотого расплава. Это установлено при исследовании микровключений в древних золотых изделиях [Зайков и др., 2016]. В дальнейшем необходимо провести серию экспериментов по изучению взаимодействия платиноидов с расплавом золота, которое является более инертным металлом, редко образуя устойчивые соединения.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-05-00311-А и Президиума УрО РАН № 15-134-569.

Литература

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, 2016. Т. 44, № 1. С. 93–103.

Зайков В.В., Рассомахин М.А., Котляров В.А., Гисматуллин Б.Я. Состав платиноидов из Мало-Ирмельской россыпи золота (Южный Урал) по данным РФА и РСМА // Металлогения древних и современных океанов-2016. От минералогенеза к месторождениям. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С. 216–219.

Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1987, 432 с.

Эмсли Дж. Элементы: пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.