

Полученные данные нанесены на диаграмму Os-Ru-Ir [Harris, Cabri, 1991], на которой отражена тенденция изменения состава микровключений рутения под воздействием золотого расплава (рис. 4). 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 основное микровключение и отторгнутые частицы имеют одинаковый состав и занимают позицию в левой части рутениевого сектора (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.

Исследования выполнены при поддержке Правительства РФ (постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011, и в рамках гранта РФФИ № 15-05-0031.

Литература

Блинов И.А., Анкушев М.Н., Яблонский Л.Т., Халытина О.А. Состав золотых, серебряных и бронзовых изделий из могильника Филиповка I (курган 1, погребение 2) // Археология и археологическая минералогия-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 84–92.

Зайков В.В., Котляров В.В., Зайкова В.В. Состав и преобразования микровключений минералов системы Os – Ir – Ru в древних золотых изделиях // Записки РМО, 2015, № 3. С. 106–112.

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. 51–61.

Пшеничнюк А.Х. Олени Филиповки // Золотые олени Евразии. Санкт-Петербург: Гос. Эрмитаж, 2003. С. 9–12.

Яблонский Л.Т. Сарматы Южного Приуралья // Сокровища сарматских вождей (материалы раскопок Филиповских курганов). Оренбург: Печатный дом Димур, 2008. С. 17–32.

Harris D., Cabri L. Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision // Canadian Mineralogist, 1991. V.29. P. 231–237.

***В.В. Зайков^{1,2}, М.Н. Анкушев¹, В.М. Рыжков¹,
И.А. Блинов¹, Е.В. Зайкова¹, М.А. Рассомахин³***

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

² – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

*³ – Ильменский государственный заповедник, г. Миасс
zaykov@mineralogy.ru*

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 зерен платиноидов, попавших в расплав при изготовлении украшений. В обоих случаях оно выражается в формировании по периферии включений платиноидов

дов размером 20–100 мкм ореола вторичных наноразмерных микровключений, в которых уменьшается содержание осмия и увеличивается содержание иридия и рутения [Зайков и др., 2015; Zaykov et al., 2017]. Данная работа посвящена изучению поведения микрочастиц рутения в расплаве золота при проведении эксперимента в лаборатории Института минералогии УрО РАН.

Зерна платиноидов взяты из Среднемиасской россыпи [Зайков и др., 2016]. Из концентрата под бинокляром выбирались наиболее крупные (0.5–3 мм) пластинчатые зерна минералов без видимых вростков. Для определения состава зерен платиноидов использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр M1 MISTRAL (Ильменский государственный заповедник, аналитик М.А. Рассомахин). 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 (Ti и более тяжелые).

Ход эксперимента

Экспериментальная плавка проводилась в муфельной печи с силитовыми нагревателями в воздушной среде (ИМин УрО РАН, ответственный за проведение эксперимента В.М. Рыжков). Наблюдения за температурой проводились посредством термопары в течение всего эксперимента. Максимальная температура составила 1100°C, после 800°C скорость разогрева печи снижалась. Общая продолжительность эксперимента составила 3.5 ч. Из полученных в результате эксперимента образцов были изготовлены аншлифы для изучения методами оптической и электронной микроскопии. Состав реликтов и новообразованных фаз исследовался на электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu с ЭДП Oxford Instruments X-act (ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

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

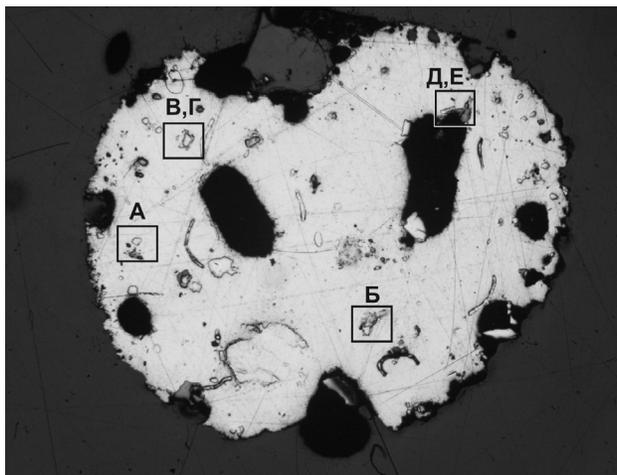
Зерна платиноидов из Среднемиасской россыпи размером 1–3 мм были проанализированы рентгенофлуоресцентным методом, показавшим принадлежность частиц к рутению и осмию. Для эксперимента были отобраны зерна рутения общей массой 0.2 г. которые измельчались до размера 0.1–0.3 мм. Навеска зерен золота и рутения тщательно перемешивалась в тигле, после чего 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.

Результаты эксперимента

После остывания расплава в тигле сформировался овальный королек золота диаметром 6–8 мм и толщиной до 4 мм, на поверхности которого выделились пластинчатые зерна черного цвета.

Королек был использован для изготовления, в котором исследовались две полировки: первая в подошве золота (Ка-Эк2-3, рис. 1), вторая в 0.3 мм выше (Ка-Эк-3). Пластинчатые зерна из кровли королька были изучены в аншлифе Ка-Эк2. Состав золота в корольке однообразен (мас. %): Au 93.83–94.75, Ag 5.47–5.84. Золото в корольке содержит 26 ми-

Рис. 1. Снимок нижней части королька золота с микровключениями рутения. Примечания: полировка Ка-Эк2-3; микровключения – рельефные зерна; квадратами обозначены участки детального исследования (см. рис. 2); ширина снимка 10 мм.



микровключений рутения изометричной и пластинчатой формы размером от 10×60 до 50×100 мкм. Микровключения по сложности и типам кайм разделены на четыре типа: первичные, вторичные слабо преобразованные, вторичные интенсивно преобразованные, вторичные с оксидной каймой.

К первому относятся первичные микровключения без видимой каймы (рис. 2А, анализ 17242b). Состав рутения (мас. %): Ru 26.56, Os 36.48, Ir 36.51, Rh 0.60, Fe 0.40.

Микровключения второго типа на периферии содержат фрагменты иного состава размером до 3–5 мкм (мас. %): Ru 37–41, Os 23–31, Ir 26–37 (рис. 2Б, В, анализы 17242j, 17246е). Они испытали незначительное преобразование.

Микровключения третьего типа окружены тонкозернистой каймой мощностью 2–20 мкм, состоящей из фрагментов зерен рутения до 2–3 мкм и наноразмерных частиц размером менее 1 мкм, редко до 2 мкм (рис. 2Г, Д). Состав их определен только в двух случаях: анализ 17246j: Os 19.27, Ru 53.53, Ir 24.88; анализ 17246h: Os 3.60, Ru 51.05, Ir 44.49.

Четвертый тип зерен находится в краевой части золотого королька и покрыт каймой оксидов $\text{OsO}_2 + \text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{IrO}_2$ (рис. 2Е, анализ 17246w). Ширина каймы 1–6 мкм, размер частиц не превышает 2 мкм. Состав оксидов (мас. %): OsO_2 29–41, Ru_2O_3 44–45, IrO_2 4–29. Подобная кайма покрывает зерна платиноидов в кровле королька (рис. 1Ж, 3, анализы 17250g, j).

В полировке № 2 Ка-Эк-3 золото первичных микровключений рутения размером 3–20 мкм. Часть из них сопровождается наноразмерными частицами и пленками оксидов Ru, Os, Ir. Состав первичных и соответствующих им вторичных микровключений иллюстрируется таблицей 1. Оксидные каймы имеют содержания (мас. %): OsO_2 10–38, Ru_2O_3 20–48, IrO_2 27–40 (табл. 2).

Данные по составу микровключений помещены на рис. 3.

Рутений неизмененных первичных микровключений из полировки Ка-Эк2-3 образует компактное поле в нижней части рутениевого сектора – черные кружки на рис. 3А. Вторая группа микровключений отличается несколько повышенными содержаниями рутения (квадратики), а третья группа сильно преобразованных вторичных микровключений (пустые 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]. Данные по черной кайме отражены на рис. 3Б, Г. Имеются некоторые отличия в составе каймы кристаллов рутения в кровле королька и в микровключениях четвертого типа (рис. 3Б). Первые имеют несколько меньшие содержания Ru_2O_3 , чем вторые.

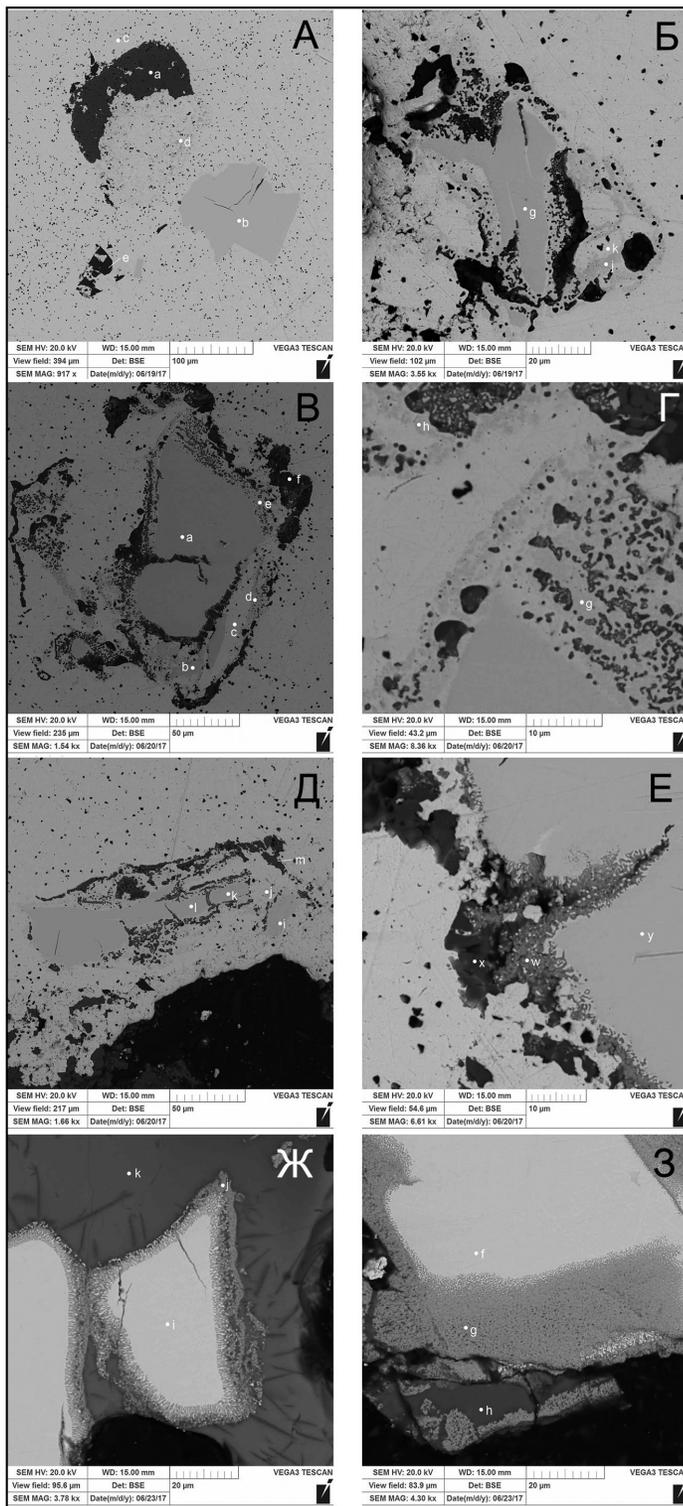


Рис. 2. Микровключения рутения из расплава золота. Изображения в отраженных электронах (полировка 1 Ка-Эк2-3 и кристаллики на поверхности золотого королька).

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

Результаты рентгеноспектрального микроанализа микровключений рутения по данным эксперимента

№ пп	№ анализа	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Fe	Сумма	Формула	Наименование
1	17250e	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	17250f	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	17250i	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	17242b	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	17242g	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	17242h	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	17242i	30.99	34.27	30.68	1.23	1.26	—	0.94	99.38	$Ru_{0,45}Ir_{0,26}Os_{0,24}Rh_{0,02}Pt_{0,01}$	Рутений осмиево-иридиевый
8	17242j	22.63	37.8	37.73	0.78	—	0.57	0.49	100.00	$Ru_{0,52}Ir_{0,28}Os_{0,17}Rh_{0,01}Pd_{0,01}$	Рутений осмиево-иридиевый
9	17246a	36.33	35.86	27.25	—	—	—	0.56	100.00	$Ru_{0,41}Os_{0,29}Ir_{0,28}Fe_{0,02}$	Рутений осмиево-иридиевый
10	17246b	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	17246d	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	17246e	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	17246h	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	17246i	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	17246j	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	17246k	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	17246l	32.73	34.25	31.99	0.57	—	—	0.46	100.00	$Ru_{0,47}Os_{0,26}Fe_{0,01}Rh_{0,01}$	Рутений осмиево-иридиевый
18	17246n	36.65	35.81	27.05	—	—	—	0.49	100.00	$Ru_{0,41}Os_{0,29}Ir_{0,29}Fe_{0,01}$	Рутений осмиево-иридиевый
19	17246o	27.07	36.53	36.4	—	—	—	—	100.00	$Ru_{0,52}Ir_{0,27}Os_{0,21}$	Рутений осмиево-иридиевый
20	17246p	27.07	36.53	36.4	—	—	—	—	100.00	$Ru_{0,52}Ir_{0,27}Os_{0,21}$	Рутений осмиево-иридиевый
21	17246q	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	17246r	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	17246v	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	17246y	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: состав установлен на приборе Tescan Vega 3 sbu (институт минералогии УрО РАН, аналитик И.А. Блинов);

№ 1–3 – проба Ка-Эк2 (зерна рутения на поверхности королька в поперечных срезах); № 4–24 – проба Ка-Эк2-3 (зерна рутения во вмещающем золоте, полировка 1)

Таблица 2

Результаты рентгеноспектрального анализа черной каймы на рутении

№ п/п	№ пробы	№ анализа	IrO ₂	Ru ₂ O ₃	OsO ₂	FeO	TiO ₂	SiO ₂	Сумма
1	Ка-Эк2	17250d	18.44	41.41	38.25	1.46	–	–	100
2		17250g	42.69	37.62	16.86	0.62	0.36	1.85	100
3		17250j	31.02	35.24	30.93	2.36	–	–	99.55
4	Ка-Эк2-3	17246u	3.77	44.12	41.01	11.10	–	–	100
5		17246w	22.83	45.27	29.19	2.71	–	–	100

Примечание: состав установлен на приборе Tescan Vega 3 sbu (Институт минералогии УрО РАН, аналитик И.А. Блинов); пробы Ка-Эк2 – кайма на рутении из кровли королька, Ка-Эк2-3 – кайма на микровключениях в расплаве золота.

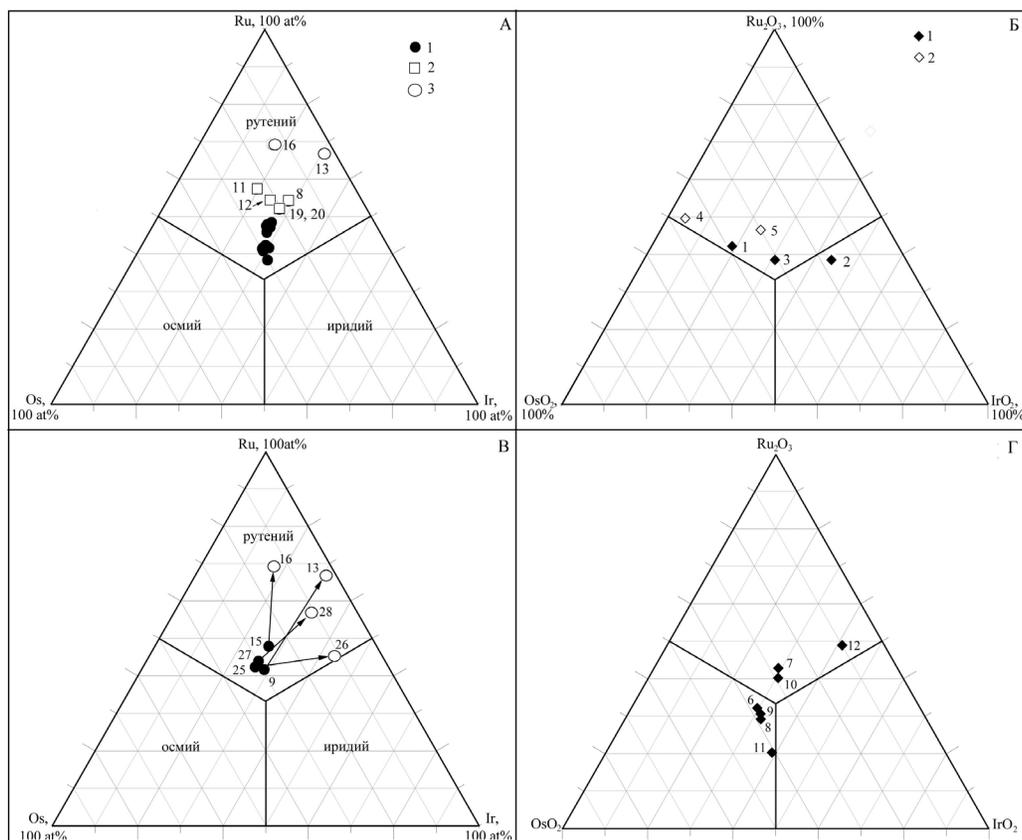


Рис. 3. Диаграммы составов микровключений рутения (полировка 1 Ка-эк2-3)

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

Таблица 3

Результаты рентгеноспектрального микроанализа первичных и вторичных микровключений рутения по данным эксперимента (поправки 1 и 2)

№ на рис. 1	№ анализа	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Fe	Сумма	Формула	Наименование
9	17246a	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
13	17246h	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
15	17246k	32.33	34.54	32.46	0.35	–	–	0.32	100.00	$Ru_{0.47}Ir_{0.26}Os_{0.23}Fe_{0.01}Rh_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
16	17246j	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
25	17257n	38.52	32.70	27.67	–	–	–	0.55	100.00	$Ru_{0.64}Ir_{0.16}Os_{0.13}Fe_{0.07}$	Рутений осмиево-иридиевый
	17257l	14.03	49.34	36.15	–	–	–	0.48	100.00	$Ru_{0.51}Ir_{0.37}Os_{0.11}Fe_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
	17257m	14.11	60.94	24.95	–	–	–	–	100.00	$Ir_{0.50}Ru_{0.39}Os_{0.11}$	Иридий осмиево-рутениевый
26	Среднее 17257lm	14.07	55.14	30.55	–	–	–	0.24	100.00	$Ru_{0.45}Ir_{0.43}Os_{0.11}Fe_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
27	17256v	36.17	32.32	28.37	1.38	1.83	–	0.47	100.00	$Ru_{0.42}Os_{0.28}Ir_{0.25}Rh_{0.02}Ph_{0.02}Fe_{0.01}$	Рутений иридиево-осмиевый
	17256t	13.35	41.67	42.43	–	–	0.55	–	100.54	$Ru_{0.59}Ir_{0.30}Os_{0.10}Pd_{0.01}$	Рутений осмиево-иридиевый
	172.56u	16.11	45.34	38.55	–	–	–	–	100.00	$Ru_{0.54}Ir_{0.34}Os_{0.12}$	Рутений осмиево-иридиевый
28	Среднее 17256tu	14.73	43.50	40.49	–	–	0.28	–	100.00	$Ru_{0.57}Ir_{0.32}Os_{0.11}$	Рутений осмиево-иридиевый

Примечание: состав установлен на приборе Tescan Vega 3 sbu (институт минералогии УрО РАН, аналитик И.А. Блинов); № 9, 13, 15, 16 – проба Ка-Эк2; № 25–28 – проба Ка-Эк-3. Жирным шрифтом выделены анализы вторичных зерен.

**Результаты рентгеноспектрального анализа черной каймы
на рутении из полировки Ка-Эк3**

№ п/п	№ анализа	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	17257e	28.23	30.66	36.43	–	–	–	1.70	0.74	2.58	0.42	100.77
7	17256m	27.27	39.92	26.06	1.10	–	0.58	1.40	–	2.48	0.31	99.12
8	17256g	31.47	28.79	38.27	0.94	–	–	0.53	–	–	–	100.00
9	17256h	31.16	30.64	38.20	–	–	–	–	–	–	–	100.00
10	17256k	27.73	36.53	26.70	2.22	–	–	4.76	–	–	0.07	99.61
11	17256b	38.18	19.83	39.86	–	1.38	–	0.55	–	–	–	93.32
12	17265c	40.29	47.82	9.73	–	–	–	0.75	–	1.27	0.13	100.00

Примечание: состав установлен на приборе Tescan Vega 3 sbu (Институт минералогии УрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

По данным исследования полировки Ка-Эк3, эти тенденции проявлены еще четче (рис. 3В, Г). Выделяются две пары первичных (точки 25, 27) и вторичных (точки 26, 28) микровключений. Концентрации осмия в последних уменьшаются с 36–38 до 14–16 мас. % (табл. 3). В оксидных каймах содержания OsO₂ 10–36, Ru₂O₃ 20–47, IrO₂ 27–40, Rh₂O₃ 1–2 мас. %. Некоторые анализы показывают присутствие Sb₂O₃ 0.58, TiO₂ 0.74, SiO₂ 1.27–2.58, CuO 0.07–0.42 мас. % (табл. 4).

Таким образом, проведенный 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 содержаний осмия не сопровождается увеличением концентраций иридия.

Исследования выполнены при поддержке Правительства РФ (постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011, и в рамках гранта РФФИ № 15-05-0031.

Литература

Анкушев М.Н., Рыжков В.М., Блинов И.А., Зайков В.В., Рассомахин М.А. Явления взаимодействия микровключений платиноидов с расплавом меди по экспериментальным данным. // Геоархеология и археологическая минералогия-2016. Миасс: Имин УрО РАН, 2015. С. 148–153.

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 № 2, 2015. С. 37–53.

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, 2016. 320 с.

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

Zaykov V.V., Kotlyarov V.F., Zaykova E.V., Melekestseva I.Yu. Phenomenon of influence of gold melt on microinclusions of platinum group minerals in ancient gold objects // Archaeometry, 59, 1 (2017), 96–104.