

Бронзовые изделия представлены различными типами, чаще всего металл имеет сложный состав и содержит несколько легирующих компонентов (табл. 3). Наиболее распространенным и имеющим наибольшие концентрации является Sn, которое зачастую сочетается с другими компонентами: As, Sb, Pb, реже Bi.

Характер золотых, серебряных и бронзовых изделий указывает, что люди, создававшие Филипповский курган имели доступ к разным источникам сырья.

Исследования поддержаны Госзаданием Минобрнауки РФ № 33.2644.2014.

Авторы благодарны Зайкову В.В. и Таурову А.Д. за помощь в организации работы.

Литература

Зайков В. В., Тауров А. Д., Зайкова Е. В., Котляров В. А., Яблонский Л. Т. Благородные металлы в рудах и древних золотых изделиях Южного Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 232 с.

Yablonsky L. Glorious Warriors. Discovering the Splended Nomadic Tribes of Southern Ural Mountains // World Archaeology. Febr. 2014. № 63. P. 16–20.

*В.В. Зайков^{1,2}, В.А. Котляров¹,
Е.В. Зайкова¹, И.А. Блинов¹, Д.М. Галимов²*

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

² – Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Влияние золотого расплава на микровключения осмия (по результатам исследования древних золотых изделий)

В практике геoarхеологических исследований применяется сравнение состава микровключений платиноидов из древних золотых изделий с составом данных минералов, присутствующих в коренных и россыпных месторождениях [Meeks, Tite, 1980; Tsintsov, 2001; Зайков и др., 2010]. Предполагалось, что эти чрезвычайно тугоплавкие минералы не изменяются под воздействием золотого расплава, температура которого была порядка 1070–1100 °С, поскольку температура плавления платиноидов находится в пределах 1773–2700 °С [Минералы, 1986].

Микровключения представлены «твердыми растворами» осмия, иридия, рутения [Геологический..., 2011]. Состав минералов группы осмия определяется по соотношению этих компонентов в кристаллохимических формулах [Harris, Cabri, 1991]. Для более точной идентификации используется способ, предложенный при исследовании минералов Урала [Кобяшов, Никандров, 2007]. Он заключается в наименовании по преобладанию элемента в кристаллохимической формуле с добавлением состава примеси, например «осмий рутенисто-иридий», «рутений иридиристо-осмистый».

Геологическое значение данных микровключений заключается в определении связи осмийсодержащих золотых изделий и, соответственно, археологических памятников с определенными источниками металла. Таковыми могли являться россыпи, приуроченные к зонам разломов с золотоносными массивами гипербазитов – ультраосновных пород глубинных частей Земли – мантии.

Именно россыпное происхождение рассматриваемых частиц является причиной их частого присутствия в виде включений в древних золотых изделиях. В россыпях происходит измельчение индивидов осмия, чему способствует тончайшая трещиноватость (спайность) и высокая хрупкость минерала. Частицы имеют плотность 20–23 г/см³ и при производстве изделий тонут в расплаве золота, плотность которого 16 г/см³. В отличие от осмия, платина более ковкая и образует в россыпях зерна более крупных размеров, а также самородки, которые легко извлекались древними мастерами.

При изучении золотых изделий из археологических памятников обнаружено изменение состава раздробленных частиц осмия по периферии более крупных микровключений, что и является темой публикации. Это явление выявлено при сопоставлении состава микровключений размером 20–45 микрон (мкм) с составом частиц этих же микровключений размером 2–3 мкм.

Объектами исследования служили изделия из могильников раннего железного века Кичигино I (Южное Зауралье) и Филипповка I (Южное Приуралье). Оптические исследования проведены В.В. Зайковым на микроскопе OLYMPUS, измерение состава частиц проводилось на электронных микроскопах РЭММА 202М (аналитик В.А. Котляров, диаметр кратера пучка 2 мкм) и JEOL JSM–7001F (аналитик Д.М. Галимов, диаметр кратера пучка 0.5 мкм). Состав иллюстрируется табл., содержания даны в мас. %. Включения разделены на первичные, состав которых не претерпел изменений, и вторичные, измененные под воздействием золотого расплава.

Могильник Кичигино I (проба К3-5, браслет, IV в. до н.э.). Исходная частица имеет овальную форму с выступами, размер 25×40 мкм. Состав зерна – осмий иридиристо-рутенистый: Os 49.62; Ir 36.82; Ru 14.02. На продолжении оси овала располагается несколько частиц размером 2–3 мкм и менее, в двух из которых удалось измерить состав. Первая соответствует иридию рутенисто-осмистому: Os 1.48; Ir 78.43; Ru 12.47; вторая – рутению иридиристо-осмистому: Os 13.79; Ir 22.06; Ru 36.15. Вмещающее золото имеет состав: Au 72.01; Ag 23.34; Cu 3.28.

Могильник Филипповка I (V–IV в. до н.э., золотые нашивки). Проба F-13-2: размер исходного зерна 20×25 мкм, форма трапециевидная. Оно относится к осмию иридиристо-рутенистому: Os 49.62; Ir 36.82; Ru 14.02. Зерно окружено прерывистым гало шириной 3–5 мкм, состоящим из мельчайших частиц размером до 3 мкм. Удалось измерить состав 4-х частиц: Os 10.53–26.28; Ir 48.65–55.71; Ru 23.68–32.92. Все они являются иридием рутенисто-осмистым. Состав вмещающего золота: Au 93.70; Ag 3.70; Cu 1.80.

В пробе F-13-3-5 выявлено ромбовидное зерно размером 25×45 мкм, окруженное раздробленными частицами размером до 3 мкм (рис. 1). По составу первичное зерно относится к осмию рутенисто-иридиристо-осмистому. Мелкая частица, состав которой удалось измерить, относится к рутению иридиристо-осмистому: Os 2.26; Ir 62.05; Ru 33.99. Вмещающее золото имеет состав: Au 94.70; Ag 2.75; Cu 1.70 и содержит многочисленные поры размером 0.1–0.4 мкм.

В пробе F-13-5 практически все зерна раздроблены и превращены в скопление вытянутых «струек» длиной 5–15 мкм и шириной 1–3 мкм. Состав их был установлен в трех случаях: Os 9.72; 9.83; 7.23; Ir 46.05; 6.84; 20.58; Ru 43.07; 79.70; 60.91. Частицы принадлежат рутению иридиристо-осмистому и рутению осмисто-иридиристо-осмистому. Первичное зерно имеет размер 4×8 мкм и имеет состав осмия рутенисто-иридиристо-осмистого: Os 41.58; Ir 15.98; Ru 39.62. Вмещающее золото: Au 95.14–95.48; Ag 2.75–3.10; Cu 1.34–1.42.

Таблица

Результаты рентгеноспектрального анализа микровключений осмия из золотых изделий раннего железного века

№ на рис.	№ Обр.	Предмет, памятник	№ анализа	Содержания						Сумма	Формула
				Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Fe		
1	З/К-5	Браслет, Кичи-гино I	15194a	51.51	35.15	13.07	-	-	-	99.73	
			15194b	48.33	51.51	14.35	-	-	-	99.62	
			15194c	50.49	34.89	14.42	-	-	-	99.8	
			15194e	48.14	37.63	13.84	-	-	-	99.61	
			Средн.	49.62	36.82	14.02	-	-	-	100.45	$Os_{0,44}Ir_{0,32}Ru_{0,24}$
2			5-3	1.48	78.43	12.47	-	-	-	93.38	$Ir_{0,76}Ru_{0,23}Os_{0,01}$
3	F-13-2-1	Золотые нашивки, Филипповка I	20323q	53.65	39.63	5.3	0.36	0.58	0.25	99.78	
			20323r	54.45	39.08	5.37	0.41	0.3	0.31	99.91	
			20323s	54.83	38.44	5.09	0.51	0.68	0.22	99.77	
			20323t	54.05	38.88	4.97	0.51	0.59	0.38	99.37	
			Средн.	54.25	39.01	5.18	0.45	0.54	0.29	99.71	$Os_{,52}Ir_{,37}Ru_{,09}Fe_{,01}Rh_{,01}$
4	F-13-2-2		20323t'	26.28	48.85	23.68	0.11	-	0.94	99.86	
			20323u	13.41	55.71	28.57	1.03	-	1.18	99.9	
			20323v	10.53	54.69	32.92	1.08	-	0.77	99.99	
			20323v'	23.29	49.09	25.72	0.92	-	0.22	99.24	
			Средн.	18.38	52.09	27.72	0.79	0.00	0.78	99.75	$Ru_{,41}Ir_{,41}Os_{,15}Fe_{,02}Rh_{,01}$
5	F-13-3-5		20326a	54.83	22.09	21.75	1.13	-	-	99.80	
			20326b	57.83	21.5	20.32	-	-	-	99.65	
			Средн.	56.33	21.80	21.04	0.57	0.00	-	99.73	$Os_{,48}Ru_{,33}Ir_{,18}Rh_{,01}$
6	F-13-3-5		20323p	2.26	62.05	33.99	0.54	1.15	-	$Ru_{0,49}Ir_{0,47}Os_{0,02}Pt_{0,01}Rh_{0,01}$	
7	F-13-5-3		20326g	41.58	15.98	39.62	0.60	0.76		$Ru_{0,56}Os_{0,31}Ir_{0,12}Rh_{0,01}$	
8	F-13-5-2		20326a	9.92	48.56	40.55	0.97	-	-	100.00	
			20326b	9.51	43.54	45.59	1.36	-	-	100.00	
			Средн.	9.83	6.84	79.70	0.60	0.76	-		$Ru_{0,89}Os_{0,06}Ir_{0,04}Rh_{0,01}$
9	F-13-5-4		20326h	7.77	20.07	60.45	5.53	6.18	0	100.00	
			20326i	8.00	22.63	59.73	5.01	4.62	0	100.00	
			20326j	5.91	19.03	62.54	6.09	6.43	0	100.00	
			Средн.	7.23	20.58	60.91	5.54	5.74	-		$Ru_{0,73}Ir_{0,13}Os_{0,05}Rh_{0,06}Pt_{0,03}$

Примечание. Анализы сделаны на электронном микроскопе РЭММА 202М (аналитик В.А. Котляров); тип микровключений: первичные – 1, 3, 5, 7; вторичные 2, 4, 6, 8.

Проба F-13-8-1. Зерно размером 5×5 мкм имеет сложный состав: в центре Os 28–29; Ir 28.36; Ru 39.46 (рис. 2). К периферии происходит плавное уменьшение содержания осмия до 1–7 % и возрастание содержания золота до 50–82 %. Причина это-

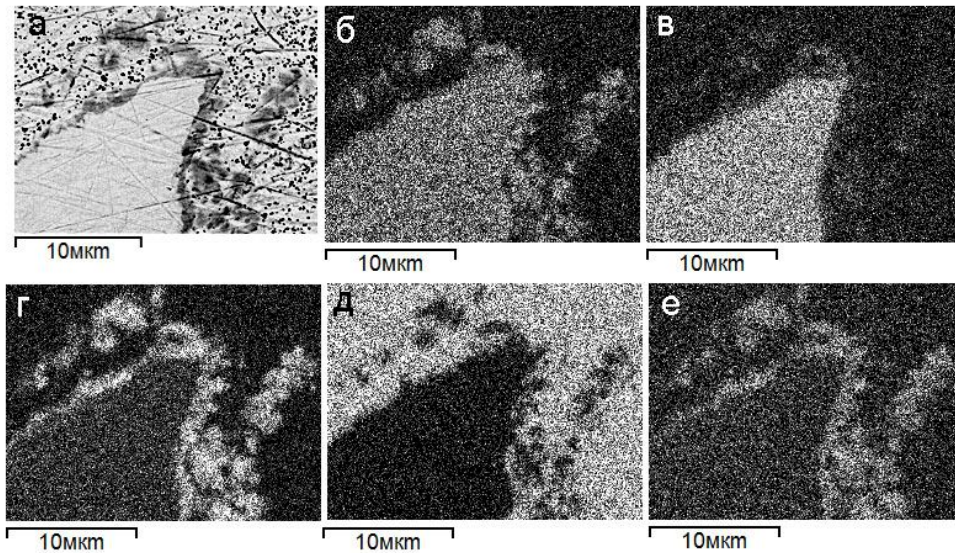


Рис. 1. Распределение элементов в микровключениях F-13-3 (могилиник Филипповка I). а – электронное изображение; б – е – характеристические изображения в отраженных электронах: б – Ru, в – Os, г – Ir, д – Au, е – Rh. Электронный микроскоп JEOL JSM-7001F, аналитик Галимов Д.М. (Южно-Уральский государственный университет).

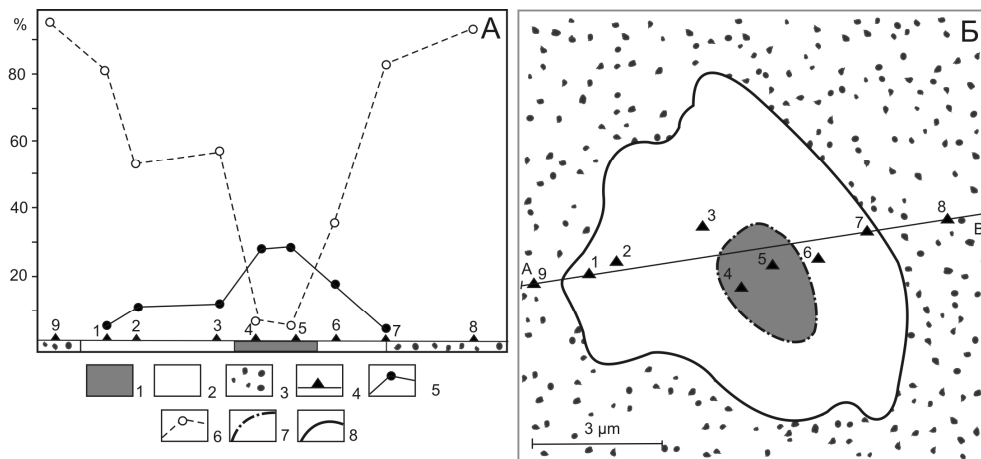


Рис. 2. Строение и состав микровключения осмия в золотой нашивке (могилиник Филипповка I, зерно F-13-8-1)

1 – реликт осмия первичного состава; 2 – промежуточная зона воздействия золотого расплава; 3 – вмещающее золото с микропорами; 4 – точки замера состава; 5 – график содержания осмия; 6 – то же золота; 7 – граница между реликтом осмия и промежуточной зоной; 8 – граница между промежуточной зоной и вмещающим золотом.

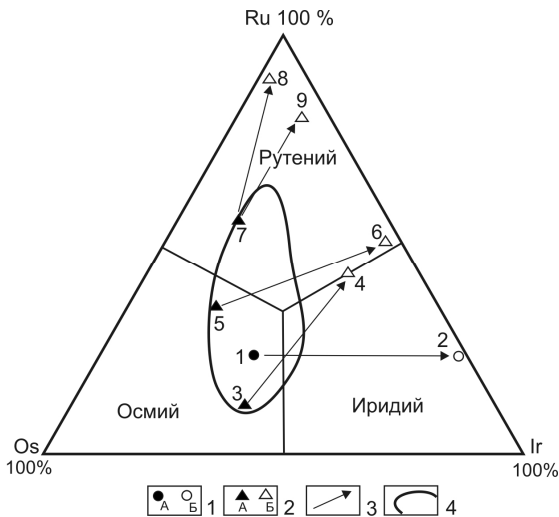


Рис. 3. Тройная диаграмма составов микровключений осмия в золотых изделиях Южного Урала.

1 – А – первичные и вторичные из могильника Кичигино I; 2 – первичные и вторичные из могильника Филипповка I; 3 – траектории изменения состава; 4 – основное поле фигуративных точек составов микровключений осмия из древних золотых изделий.

го не ясна: либо это влияние золотой «подкладки», либо вхождение золота в состав частицы осмия. Фоновое золото имеет состав: Au 94–95; Ag 3–4; Cu 1.5–1.7.

Обсуждение результатов. Данные по составу микровключений показаны на тройной диаграмме, составленной по атомным количествам (рис. 3). Фигуративные точки составов первичных крупных зерен имеют обычное положение в центре диаграммы. Во вторичных мельчайших частицах, сопровождающих эти зерна, зафиксировано уменьшение количества осмия и возрастание содержания иридия и рутения. В ряде случаев уменьшается содержание платины, вплоть до предела чувствительности. Изменение состава микровключений иллюстрируется трендами, направленными в правую часть диаграммы. Эти направления не зависят от исходного состава микровключений.

Данные по физическим и химическим свойствам осмия указывают, что изменение состава обусловлено окислительными процессами. Возможность окисления мелко раздробленных частиц осмия при нагревании установлена. Реальность такого явления для исследованных случаев подтверждается наличием микропор размером 0.1–0.4 мкм, количество которых в изделиях 5–10 %. Раскаленный воздух, содержащийся в микропорах, вызывал окисление осмия и последующую ассимиляцию продуктов окисления в расплав. Следы такого явления выражены повышенными содержаниями осмия в золоте, вмещающем раздробленные микровключения (1–2 мас. %).

Формирование мельчайших частиц по периферии крупных выделений могло быть обусловлено двумя основными причинами: механическими деформациями при изготовлении золотой фольги и растрескиванием (десквамацией) зерен осмия в золотом расплаве. Так как в первом случае состав микровключений оставался бы неизменным, то более реален второй вариант – растрескивание во время плавки, что сопровождалось уменьшением содержания осмия.

Исследования поддержаны междисциплинарным проектом УрО РАН 12-M-456-2024 и Госзаданием Минобрнауки РФ № 33.2644.2014 К.

Авторы благодарят за помощь Л.Т. Яблонского, А.Д. Таирова, М.Н. Анкушева, О.А. Халыпину и О.Л. Бусловскую.

Литература

Геологический словарь / Под ред. *Петрова О.П.* Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ. Т. 2. 2011, 480 с.

Зайков В.В., Зайкова Е.В., Юминов А.М. Включения осмия в древних золотых изделиях // Доклады РАН. 2010. Т. 432. № 1. С. 89–93.

Зайков В.В., Зайкова Е.В., Котляров В.А. Осмиевый след по минеральным включениям в древних золотых изделиях // Археология, этнография и антропология Евразии. 2010б, № 1 (41). С. 37–43.

Дашковский П.К., Юминов А.М. Включения минералов платиновой группы в золотых изделиях из могильника Ханкаринский Дол (Алтай) // Вестник НГУ. Серия: История, филология. 2012. Т. 11, вып. 7: Археология и этнография. С. 50–55.

Кобяшов Ю.С., Никандров С.Н. Минералы Урала (минеральные виды и разновидности). Екатеринбург: Изд-во Квадрат, 2007. 312 с.

Минералы благородных металлов: справочник. М.:Недра, 1986. 276 с.

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

Meeks N.D., Tite M.S. The analysis of platinum-group element inclusions in gold antiquities // Journal of archaeological Science, 1980. № 7(3). P. 267–275.

Tsintsov Z. Genetically indicative features of Pt-Fe and Os-Ir-Ru alloy crystals from placers in SW Bulgaria // Geochemistry, mineralogy and petrology. 2001. P. 35–44.