

Спектральні дослідження складу золотих сплавів коштовностей різних хронологічних періодів

У вирішенні питань щодо автентичності коштовностей і, відповідно, прогнозуванні вартості, показники ідентифікації золотого сплаву займають чільне місце. За розробленою нами процедурою ідентифікації коштовностей основними критеріями визначення сплаву є: вид металу і сплаву, проба (або вміст дорогоцінного металу), вміст дорогоцінного сплаву і відповідність значень цих показників прототипам. Вміст дорогоцінного сплаву і металу виробів кіммерійського, скіфського та сарматського періодів визначали на однотипних виробах, починаючи з дослідження зовнішніх ознак, а саме: відтінку основного металевого сплаву, припою, наявності дрібних рисок на поверхні, наявності слідів корозії, характеру структури у місцях руйнування та зносу, характеру поверхні на зворотній частині виробу.

Враховуючи, що клейма та позначки на таких виробах зовсім відсутні, часто зовнішніх ознак недостатньо для правильного визначення виду металу. Тому нами були встановлені показники якості сплаву. Для обґрунтування показників якості сплаву як засобів ідентифікації, була використана сучасна нормативна документація (ГОСТ 30649–99 [1], ГСТУ 75.1–00013480–004–2003 [2]), яка регламентує пробу, межі вмісту дорогоцінного металу в сплаві, основних компонентів, домішок. Крім зазначених показників, додатково визначені такі показники стародавнього металу: співвідношення вмісту срібла та міді, вміст домішок природного сплаву та легуючих, його однорідність, фазовий стан. Зазначимо, що бази даних щодо вмісту дорогоцінного сплаву, зокрема основних компонентів та домішок, для археологічних коштовностей не існує, тому головним завданням було визначення меж вмісту компонентів, як засобів ідентифікації для оцінювання міри справжності і визначення автентичності.

Проба (у даному випадку прийнято середній вміст золота у сплаві) в стародавньому золоті залежить від хімічного складу природного, а також афінованого або легovanого сплаву золота. Тому ідентифікація золотого сплаву базувалася на визначенні таких компонентів, як мідь, срібло, кадмій, цинк, нікель, платина, паладій, а також домішок — заліза, свинцю, фосфору, іноді олова. Оскільки вміст давнього золота залежав від значної кількості факторів, дія яких ще не зовсім вивчена дослідниками, інтерпретація

аналітичних результатів виявилася складною проблемою. Проте використання програми аналізу одержаних нами результатів щодо складу стародавнього золота дозволило встановити межі вмісту основних компонентів сплаву, що належать предметам певних хронологічних періодів. Дослідження дорогоцінних сплавів коштовностей різними спектральними методами (РФА) дозволило встановити наявність металів у сплаві на різній глибині та поверхні зразка, ступінь їх однорідності за пробую. Вміст стародавнього сплаву визначений за допомогою спектральних методів порівнювали з даними досліджень, отриманих іншими методами (пробірним, крапельним). За результатами досліджень встановлено, що варіації вмісту золота у виробу, а також концентрації срібла та міді, а в деяких випадках і домішок, зокрема Fe, Sn, Pb, Ni, Zn, є певними індикаторами для ідентифікації золотих сплавів певного періоду. Дослідженнями складу золотих сплавів встановлено, що головним компонентом є срібло, а не мідь, як це визначено для сучасних сплавів. Крім того, всі стародавні золоті вироби, виявили варіації вмісту сплава в аналізованих точках (нами було обрано до 10 місць залежно від конструкції виробу). Отже, всі ювелірні вироби неоднорідні за складом. Причому у деяких зразках (незалежно від методу їх виготовлення), зміна концентрації золота та срібла в різних точках коливається в межах від 1 до 10 %. Вміст золота в сплавах різних виробів варіює від 30% до 98,2%. Високий вміст золота в сплаві пояснюється тим, що вже в IV ст. до н.е. грецькі майстри були здатні збагатити золото до досить високої чистоти за допомогою процесів розділення і амальгамування [3]. А враховуючи той факт, що виробити золотий сплав на той час легуванням було набагато складніше, ніж отримати чисте золото, тому, ймовірно, ювеліри використовували як високопробне збагачене золото, так і природні сплави золота (до 70%), які вміщують срібло та інші споріднені компоненти: мідь до 5% тощо. Проведений нами аналіз було здійснено окремо у двох групах: 1) вироби з природного сплаву золота (з вмістом золота від 30% до 68%); 2) вироби із сплавів з високим вмістом золота (проба від 70% до 98%). Дані графіка (Рис.1) вказують на варіювання вмісту золота у складі виробів 1 групи, яке відбувається в широких межах і доходить до 10%.

Вироби другої групи мають значно меншу величину коливання вмісту золота у складі сплаву. Проба змінюється у досить вузьких межах і доходить до 1% (Рис.2).

Дослідженнями встановлено, що вміст інших компонентів і домішок є важливою, а в деяких випадках, і єдиною ознакою справжності коштовностей. Результати досліджень золотих сплавів

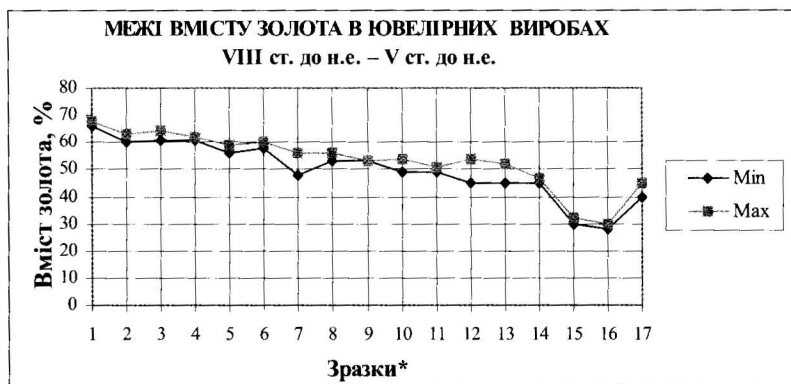


Рис.1. Варіювання вмісту золота в сплавах першої групи

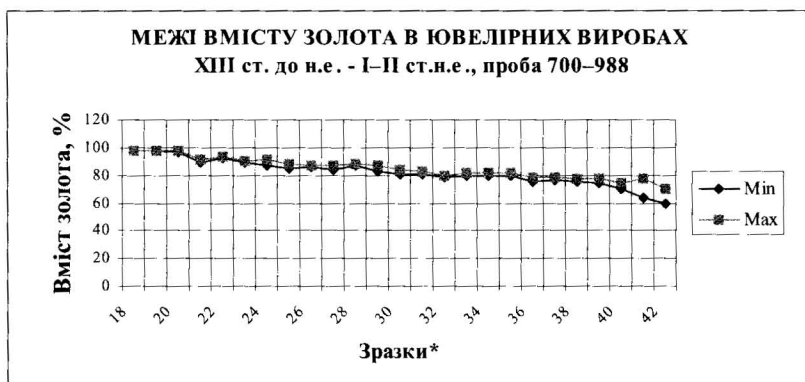


Рис.2. Варіювання вмісту золота в дорогічних сплавах другої групи

вказують на те, що основними їх компонентами є срібло та мідь. Масова частка срібла в виробах першої групи складає від 30 до 70% (у сучасних виробах до 30,5%). Це обумовлює приємний жовтий колір із зеленкуватим відтінком, а також утворення значної кількості подряпин на поверхні внаслідок низької твердості. Незначну частку становить мідь, яка змінюється в контрольних точках одного зразка першої групи на 1,5% і становить від 0,7 до 4,5% (Рис.3). Дослідженнями золотих сплавів зразків другої групи встановлено, що вміст міді майже в усіх контрольних точках має подібні до першої групи флуктуації і змінюється від 0,1 до 5%, за винятком зразка 30 (Рис.4).

Вміст срібла таких пластин варіює від 35,0 до 55%, міді: 2,3–3,5%.

Зміна концентрації міді у зразках становить у різних точках від 0,1 до 2%. Аналіз результатів дослідження вмісту золотих сплавів,

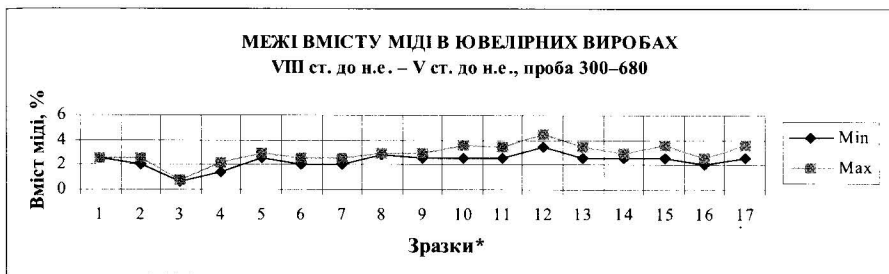


Рис.3. Варіювання вмісту міді в сплавах виробів першої групи



Рис. 4. Варіювання вмісту міді в сплавах другої групи

технологічних та стилістичних ознак виробів дозволив визначити однорідні групи коштовностей і уточнити вік їх створення.

Наведений на рис. 5 розподіл коштовностей на три групи (вміст золота від 30 до 70%), вказує не лише на їх подібність, але й обмежує коло предметів певними граничними показниками вмісту золотого сплаву.

Тобто кожна точкова лінія є межею високої ймовірності того, що коштовність належить до певної групи. В результаті аналізу до першої групи виробів, віднесені різноманітні пластини-аплікації для одягу в звіриному стилі, виготовлені із золота (вміст 38–48%). Відмічаються поодинокі випадки включень заліза (0,1%), нікелю (0,1%). На межі похибки (0,00n%) відмічаються стібій, олово, іридій (табл. 1). На відміну від сучасних сплавів зовсім відсутні такі елементи, як цинк, кадмій, характерні для легуваних сплавів.

Всі пластини-аплікації, датовані IV ст. до н.е., виконані в єдиному звіриному стилі тиражованим способом. Друга група предметів включає особисті та ритуальні прикраси, а також аксесуари

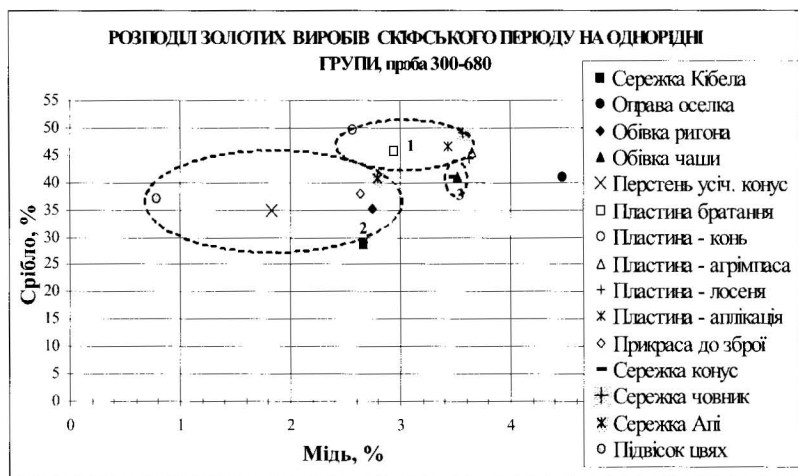


Рис. 5. Розподіл коштовностей скіфського періоду на однорідні групи (1 — пластина-апликації, IV ст. до н.е.; 2 — ювелірні прикраси, IV ст. до н.е.; 3 — ювелірні прикраси, V ст. до н.е.)

Проба, середній вміст золота (у частках на тисячу одиниць маси сплаву)						
300	400	466	478	487	510	518
Масова частка золота, %						
30,0–30,3	39,0–42,5	45,5–47,0	45,0–52,5	45,8–54,3	49,0–51,0	49,0–54,3
Масова частка срібла, %						
67,0–67,7	53,0–56,0	48,0–50,0	50,0–53,0	44,0–51,0	46,0–50,0	44,0–45,0
Масова частка міді, %						
2,5	3,0	3,6	2,5	3,6	3,0	3,5
Масова частка домішок, (для всіх виробів), %						
свинець	залізо	олово	іридій	стібій	нікель	цинк
–	0,1–0,2	0,1	–	–	0,1	–

Таблиця 1. Граничні показники вмісту компонентів золотих сплавів коштовностей, V–IVст. до н.е. (300–518 проба)
Домішкою є срібло (25,0–45,0) та мідь (0,25–3,2), залізо та олово — по 0,2%, свинець — (0,1%).

Проба, середній вміст золота (в частках на тисячу одиниць маси сплаву)						
538	540	563	576	580	621	680
Масова частка золота, %						
53,0–53,9	48,0–56,5	53,5–56,7	58,8–60,3	56,0–59,0	61,0–64,0	66,0–68,0
Масова частка срібла, %						
41,0–42,0	40,0–50,0	40,0–43,0	38,0–38,5	40,0–41,0	34,0–36,0	29,0–31,0
Масова частка міді, %						
4,5	2,5–3,6	3,5	2,5–3,0	2,0	0,7–2,5	2,5–2,6
Масова частка домішок, % (для всіх виробів)						
свинець	залізо	олово	вісмут	стібій	нікель	цинк
0,1	0,1–2,4	0,2	–	–	–	–

Таблиця 2. Граничні показники вмісту компонентів золотих сплавів коштовностей, V–IV ст. до н. е. (проба 538–680)

зброї. Усі вони мають єдині стильові ознаки, датовані V–IV ст. до н.е. Відмічено високий вміст золота (60–68%), менший вміст срібла Третя група включає предмети V ст. до н.е. (табл. 2), що мають низький вміст золота (56%–57%), вищій вміст міді (від 3,5 до 4,5%).

Порівняння даних вмісту дорогоцінних сплавів виконаних за допомогою РЕМ вказує на правильність отриманих результатів щодо їх складу, отриманих РФА. Значна частка домішок фіксується на межі похибки, незначна їх кількість пов'язана з умовами в яких вони знаходились певний час.

Результати дослідження золотих сплавів (золото 30–70%) щодо вмісту основних компонентів і домішок вказують на використання подібних за складом сплавів, можливо, з природного мінералу на основі золота або самородного золота. Зазначимо, що природних сплавів золота встановлено близько чотирьох десятків, ще з десятків сполук цього елемента не мають назви. Враховуючи, що всі відомі мінерали золота мають певний хімічний склад і той факт, що чистого золота в природі не існує (у самородному стані), ймовірний склад дорогоцінного складу виробів має також певні обмеження (якщо цей склад не легований). Міді до –2,5%, срібла до 60%.

Отже, присутність того чи іншого хімічного елемента у складі сплаву золота пов'язане з високою ймовірністю його занесення у процесі плавки (у малих частках) або під час легування. Результати дослідження вказують, що наявність у більшості зразків міді не є сингенетичними з самородним золотом, а занесені в нього під час вилучення з руди, де могли бути мінерали олова й міді, або в процесі легування. Незначні домішки олова відмічені у зразках у місцях припою великих деталей. У природі зустрічається і мідисте золото із значним вмістом міді (до 4,6% і більше).

Таким чином, більшість вивчених зразків є сплавами, що отримані під час плавлення низькопробного природного мінералу золота, на що вказують такі важливі домішки в ньому, як телур і марганець. Дослідження показали, що золоті вироби (V–IV ст.ст. до н.е.), виготовлені з природного сплаву золота, але містять легуючі компоненти. Відмінність полягає лише в їх стилістичному оформленні. Це дозволило визначити граничні показники вмісту основних компонентів та домішок золотого сплаву.

Для виробів з датою 700–988 визначено п'ять груп, що мають загальні технологічні риси, подібність стилю (рис. 6). Зазначимо, що прикраси п'яти груп не мають ознак тиражованих, схожі за стилем та типом. 40 % вказують на однорідність сплаву, біля 60%

— на відсутність збігу вмісту компонентів сплаву в конструктивних елементах. Проте коливання за вмістом компонентів сплаву є набагато меншим, ніж у низькопробних виробів. Так, до першої групи належать вироби (I–II ст. н.е.), виготовлені в античних містах—Державах. Склад золотих сплавів вказує на високу частку міді (2,7–5%) (вище за інші групи) та досить широкий інтервал вмісту срібла (4,8–27,0%). Другу групу складають сарматські вироби (II–I ст. до н.е., I ст. н.е.) з меншим вмістом міді майже удвічі (1,5–2,6%) і відповідно срібла (10,0–23%).

Третя група об'єднує вироби доби бронзи. Компонентний склад

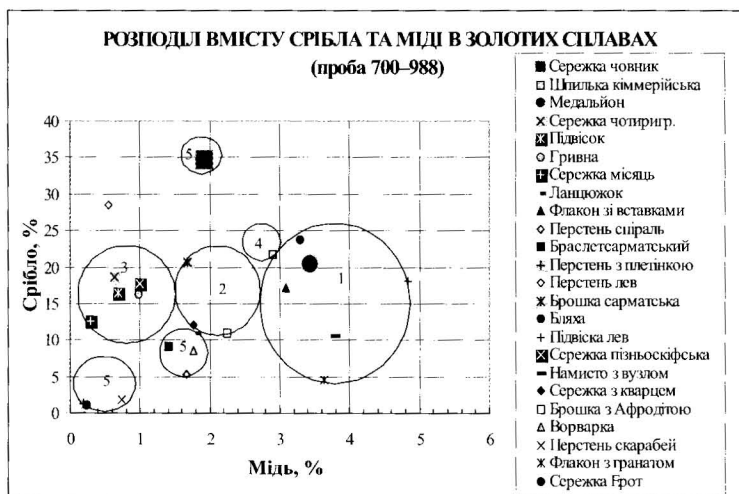


Рис. 6. Розподіл вмісту срібла та міді в археологічних коштовностях, проба 700–988:

(1 — прикраси I–II ст. н.е. (атичні міста-держави);

2 — прикраси I–II ст. до н.е., I ст. н.е. (сармати), 3 — прикраси доби бронзи,

4 — прикраси кіммерійської доби, 5 — прикраси III–IV–V ст. до н.е. (скіфи)

сплаву такий: вміст срібла подібний до сарматських виробів (10,0–23,0%), проте частка міді є вдвічі меншою за сарматські (0,1–1,5%). Четверта група прирас — це вироби кіммерійської доби. Вміст срібла є досить високим, в межах 21,0–26,0%; частка міді складає від 2,2 до 3,0%. Остання п'ята група представлена виробами скіфського періоду (V–III ст. до н.е.), які вказують на постійну зміну їх складу, що характеризує використання різних за джерелом походження золотовмісних матеріалів. Широкий інтервал вмісту срібла (0,1–37,0%), низька частка міді (0,1–2,2%) скоріше пов'язані з вторинним використанням пограбованого або мінового металу, ніж із застосуванням високих технологій очи-

щення. Отже, дослідження складу високопробних золотих сплавів виробів дозволило визначити межі показників вмісту основних компонентів і домішок (табл. 5.10–5.11). Елементами–домішками є такі: залізо (0,1–9,6), олово (0,1–0,2), нікель (0,1), марганець (0,7), свинець (0,2), цирконій (0,1), бор (4,8). Зазначимо, що вміст елементів–домішок суттєво відрізняється не лише від низькопробних золотих сплавів, але й від сучасних. Це вказує на можливість використання визначених показників як індикаторів для підтверд-

Проба, в частках золота на тисячу одиниць маси сплаву						
701	731	750	765	775	781	800
Масова частка золота, %						
60,0–69,8	70,0–74,1	74,3–77,1	74,9–77,1	63,9–77,3	76,1–78,1	78,8–80,0
Масова частка срібла, %						
28,0–36,7	23,2–24,4	19,0–23,5	19,2–21,1	22,0–35,8	19,6–21,9	16,6–17,5
Масова частка міді, %						
2,5	3,0	3,6	2,5	3,6	3,0	3,5
Масова частка домішок (для всіх виробів), %						
свинець	залізо	олово	марганець	цирконій	нікель	цинк
–	0,1–0,2	0,1	–	–	0,1	–

Таблиця 3. Граничні показники вмісту компонентів дорогоцінного сплаву (V–III ст. до н.е.) на основі високопробного золота

ження чіткого хронологічного періоду і автентичності. Наявність ознак, які характеризують подібний вміст стародавнього золота, вказує на використання: по–перше, єдиної технології отримання металевого сплаву у відповідну історичну добу або на одній території; по–друге, одне джерело, або різні джерела, які не відрізняються один від одного; по–третє, відсутність домішок металевому (кольорових металів).

Проба, в частках на тисячу одиниць маси сплаву							
808	829	870	900	932	975	988	
Масова частка золота, %							
80,0–81,5	80,7–82,8	82,8–86,9	87,0–90,8	92,8–93,1	89,5–98,0	98,0–98,2	
Масова частка срібла, %							
17,0–18,3	16,2–16,8	10,1–10,8	7,9–11,3	5,0–5,3	1,4–5,4	1,0–1,3	
Масова частка міді, %							
0,6–1,0	0,7–1,0	2,4–4,3	1,2–1,9	1,4–1,9	0,2–3,8	0,2–0,3	
Масова частка домішок (для всіх виробів), %							
свинець	залізо	олово	марганець	цирконій	нікель	цинк	Вг
0,2	0,1–9,6	0,05–0,3	0,7	0,12	0,1	0,12	4,8

Таблиця 4. Граничні показники вмісту дорогоцінного сплаву на основі високопробного золота (III–V ст. до н.е.)

Для дослідження технологічних ознак, зокрема режиму термічного загартовування, температури плавлення сплаву, які відрізняються від сучасних, було вивчено внутрішню будову та визначено ознаки, що з'явилися з часом внаслідок тривалого

зберігання. Растровомікроскопічні зображення структури фрагментів срібних та золотих виробів скіфо–сарматського періоду наведено на рис. 7–12. Результати досліджень структури вказують на її неоднорідність, утворення фаз з елементів шлаку, зумовлених недосконалістю процесу очищення руд, термічного загартовування, а також дією агресивного середовища під час тривалого зберігання. За допомогою растровомікроскопічних досліджень зроблено аналіз хімічного складу новостворених фаз для з'ясування їх природи (дод. Ж, рис.Ж.1–3). Результати хімічного складу вказують на неоднорідний фазовий стан сплаву і зональну концентрацію шлакових елементів, що складаються з фосфору, кремнію та інших, пов'язану з їх легуванням мінералами міді (малахіт, хризокола), а також з їх міграцією на межі залягань зерен срібла під час тривалого знаходження в агресивних середовищах.

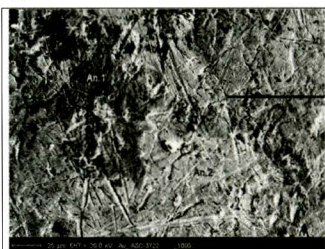


Рис. 7. Мікроструктура фрагмента срібної прикраси IV ст. до н.е. (АЗС-3722, 1000x20 μm)



Рис. 8. Мікроструктура фрагмента срібної пластини, II ст. н.е. (ДМ-1325, 1000x20 μm)

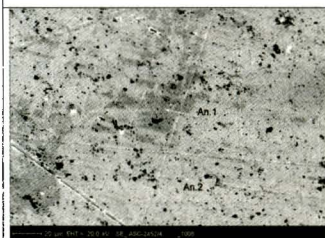


Рис. 9. Мікроструктура фрагмента срібної прикраси IV ст. до н.е. (АЗС-2452, 1000x20 μm)

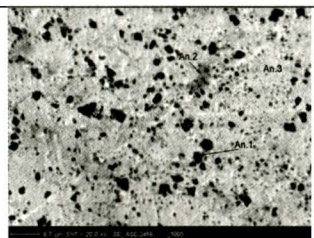


Рис. 10. Мікроструктура фрагмента срібної прикраси IV ст. до н.е. (АЗС-2459, 3000x6,7 μm)

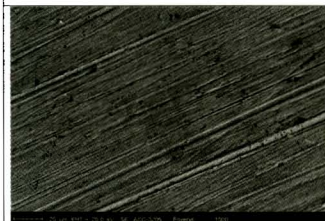


Рис. 11. Мікроструктура фрагмента золотої прикраси, IV ст. до н.е. (АЗС-3205, 1000x20 μm)

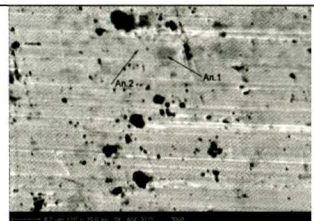


Рис. 12. Мікроструктура фрагмента золотої прикраси IV ст. до н.е., (АЗС-3771, 3000x6,7 μm)

Висновки:

Ідентифікацію стародавніх виробів на відповідність певному періоду необхідно проводити шляхом порівняння зразків прототипів з повною історією побутування зі зразком, що досліджуємо за такими загальними ознаками: назви, форми, орнаменту, сюжету, композиції, розміру, коліру сплаву, виду з'єднань деталей, методу виготовлення форми та виду оздоблення, виду вставки, методу закріпки вставки тощо. Ідентифікацію виробів з метою визначення міри справжності необхідно здійснювати за переліком показників, що нормуються чинними документами або визначені експериментально: вмістом дорогоцінного металу (пробою), вмістом основних компонентів та домішок — за масовою часткою компонентів.

Дослідження вмісту золотого сплаву коштовностей епохи бронзи, кіммерійського, скіфо–сарматського періодів вказують на його залежність від ступеня очищення (афінажу) сировини. Тобто вироби цих періодів були виготовлені як із природних сплавів золота, так і з афінованого золота, що і обумовило широкий інтервал вмісту золота у досліджуваних зразках (30%–98%). Вміст срібла та міді обумовлений природним походженням, а також залучений під час виготовлення або пов'язаний з легуванням. Важливими компонентами дорогоцінних сплавів є вміст міді та особливо домішок як мікролегуючих елементів. Встановлені групи однорідних виробів, виготовлених із дорогоцінних сплавів за єдиною технологією, що мають однакові стилістичні ознаки. Наявність спільних ознак методу виготовлення форми, її виду та елементів оздоблення дозволило виокремити підгрупи коштовностей, які мають єдиний видовий асортимент, технологію та, можливо, центри виготовлення, які були розташовані на одній території.

Мікроструктура більшості зразків високопробних сплавів вищезазначених періодів дрібнозерниста з технологічно сприятливою морфологією, що у свою чергу обумовлює високий рівень фізико–механічних властивостей, відсутність зовнішніх та внутрішніх пор. Дрібнозерниста структура сплавів переважно є наслідком присутності в сплавах високих проб золота, модифікуючих елементів, які встановлені на РФА і мікрозондовим методом. До таких домішок можна віднести вміст цирконію, бору, цинку, марганцю, нікелю, іридію тощо. Присутність слідів мікролегування сплавів такими елементами, як кремній та фосфор (елементи–розкислювачі) було встановлено на мікрозондовому аналізаторі. Проте їх присутність може бути ще пов'язана і з наявністю слідів оточення при зберіганні в похованні. Всі дані вироби не мають ознак поть-

мяління, корозії і вказують на високий рівень виготовлення сплавів. Мікроструктура низькопробних сплавів золота характеризується фазами, що свідчать про недосконалість технології виробництва, передусім, режимами старіння та гартування, а також відсутністю мікролегуючих домішок.

Отже, виконані дослідження дали змогу визначити граничні показники вмісту основних компонентів та домішок золотого сплаву і дозволяють з імовірністю 95% свідчити про хронологічний період виготовлення виробів. Крім того, використання стилістичних ознак, історії побутування може лише уточнити їх вік, а не спростувати доведені факти. Наявність таких даних збільшує довідність експертного висновку щодо міри справжності і відповідальність експерта за здійснення об'єктивних експертних досліджень виробів, що, безумовно, обґрунтовує їх вартість.