

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СКІФСЬКОГО ЗОЛОТА НА ОСНОВІ КОЛЕКЦІЇ МІКУ

Прикраси із дорогоцінних металів мали широке розповсюдження у населення, яке мешкало на території України у скіфський час. Особливо це стосується прикрас із золота, що вказували на соціальний стан, відображали релігійні вірування та демонстрували естетичні уподобання. Віра давнього населення у потойбічне життя пояснює численні знахідки прикрас із дорогоцінних металів у курганах скіфської знаті VII–IV ст. до н.е., які мали слугувати ознакою високого соціального стану похованих. Ці предмети можна поділити на особисті прикраси (сережки, персні) та прикраси костюму (метопіди і пластини-аплікації). Останні використовувалися як декоративний елемент парадно-ритуального костюма — ними прикрашали головні убори, одяг, взуття.

Завдяки співпраці Музею історичних коштовностей та лабораторії на базі Київського національного торговельно-економічного університету було проведено дослідження експонатів зі скіфських курганів VII–III ст. до н.е. Для порівняльного аналізу складу золота були використані предмети з різних поховань курганів лісостепової та степової зон: Бердянський та Мелітопольський кургани в Запорізькій обл.; курган поблизу с. Архангельська Слобода та курган Огуз Херсонської обл.; курган Переп'ятиха у Київській обл.; кургани поблизу сіл Бобриця, Жаботин, Новосілки, Синявка, Стеблів та Пастирське Черкаської обл.; курган поблизу с. Будки Сумської обл.

Метою даної роботи є рентгенофлуоресцентне дослідження структури сплавів для визначення фізичних властивостей дорогоцінного металу що допоможе у вивченні технологій виготовлення і особливостей виробництва предметів торевтики. Результати досліджень дадуть можливість виявити фізичні властивості металу, його походження, а також допоможуть у визначенні підробок.

Вміст основних компонентів і домішок золотих сплавів вказує на використання подібних за складом сплавів в усіх розглянутих виробках. Очевидно, що це сплав з природного мінералу на основі самородного золота. Досліджені прикраси можна розділити за пробою на групи (кількість частин золота в

1000 частин сплаву) — вироби з пробами в діапазонах 330–400, 400–500, 500–600, 600–700, 800–900, 900–960.

Отримані дані методом рентген-флюоресцентного аналізу (РФА) свідчать, що вміст золота в сплавах виробів скіфського періоду (VII–III ст. до н.е.) коливається від 30% до 96%. 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 амальгамування¹. Отримати золотий сплав з допомогою введення в розплавлений метал лігатури — міді та срібла на той час було набагато складніше, ніж отримати чисте золото. Тому ювеліри, очевидно, використовували як високопробне збагачене золото, так і природні сплави золота (до 70%), що вміщують срібло та інші споріднені компоненти.

Слід зазначити, що природних сплавів золота встановлено близько чотирьох десятків, ще з десятків сполук цього елемента не мають назви (наприклад, сульфід золота й вісмуту чи арсенотелурид золота)². Оскільки всі відомі мінерали золота мають певний хімічний склад, а чисте золото (у самородному стані) в природі трапляється надзвичайно рідко, то з цього випливає, що склад дорогоцінного сплаву скіфських виробів має також певні обмеження (якщо цей склад не легований).

Основними компонентами сплаву у всіх досліджених виробках, крім золота, є срібло та мідь, які разом із золотом утворюють мідно-срібно-золоту (Au–Ag–Cu) вісь — стабільну асоціацію (за Н.В. Петровською — геохімічна тріада елементів), що бере участь у всіх циклах ендегенної міграції золота. Але мідь і срібло не зовсім подібні до золота за рядом властивостей, в тому числі й за потенціалом іонізації (значно меншим, ніж у золота). Тому їх поведінка в деяких природних процесах є іншою³.

Інші супутні золоту елементи теж утворюють у ньому домішки, але склад і концентрація їх менш постійні. Провідний вчений з дослідження золота Н.В. Петровська наводить ряд елементів-супутників золота, ступінь постійності яких зменшується в напрямі: Ag (Cu (Fe (Te (Se) (Hg (Sb (Bi (Pb (Zn (Pt (Mn. Звичайно, такий ряд дещо ідеалізований, адже в кожному золотоносному регіоні своя специфіка процесів міграції й випадання золота⁴. І тому, безумовно, в тій чи іншій кількості срібло майже завжди супроводжує золото незалежно від зернин — від мікрочастинок до великих самородків. Наприклад, у малоглибинно-

му золоті, що сформувалося на глибині до 1500 м, вміст срібла становить 30–40%, у глибинному (1500–5000 м) в середньому 5–15%. Концентрації таких хімічних елементів, як Ni, Pd, Pt, пов'язані з магмами основного складу, переважно мантійного походження (5000–7000 м). Тому ці домішки в складі природного золота зустрічаються дуже рідко. Інші хімічні елементи, асоціації яких, на думку багатьох дослідників, є характерними для кислих чи змішаних магм або взагалі для корових порід та руд, зустрічаються набагато частіше. Хімічні властивості золота зумовлюють особливості його мінералогії. Схильність цього елемента до “самостійності” визначає те, що серед його мінеральних форм панує самородне золото⁵.

Отже, наявність того чи іншого хімічного елемента у складі сплаву золота пов'язане з високою ймовірністю його занесення у процесі плавлення (у малих частках) або під час легування. Результати дослідження вказують, що мідь, наявна у складі більшості досліджуваних зразків, не є супутньою самородному золоту, а занесена в нього під час вилучення з руди, де могли бути мінерали олова й міді. Незначні домішки олова відмічені у зразках у місцях припаю великих деталей. У природі зустрічається і мідисте золото із значним вмістом міді (до 4,6% і більше). Зокрема, в Україні — у розсипищах Донбасу й кристалічних породах Придніпров'я та Побужжя⁶. Але для мідистого золота властива виразна обернена залежність між вмістом срібла й міді, що в ході проведених досліджень не було встановлено. Наприклад, при аналізі розподілу міді і срібла у сплавах скіфських пластин-аплікацій визначено майже пряму залежність між концентрацією даних елементів (рис. 1).

Скіфи високо цінували та широко використовували золото у побуті; крім одягу, багато прикрашали цінним металом парадну зброю, ритуальні чаші, кінську вузду. Тому часто поставало питання про те, звідки стільки золота у похованнях кочовиків. Результати досліджень ще раз підтвердили, що в скіфських виробках використане не мідисте золото з золотоносних жил Українського щита. Разом з тим, відсутні відомості про ввезення золоторудної сировини в Північне Причорномор'я з Балканського півострова та Передньої Азії. Тому можна припустити, що походження золота було територіально близьким до ареалу проживання скіфів. Відомо про імпортування цього цінного металу з Уралу, але це досить віддалена територія. Очевидно,

матеріал для предметів торевтики зі скіфських курганів видобували в старовинних копальнях біля відрогів Карпат (сучасна північ Молдови) та в кристалічних породах берегів Тиси⁷.

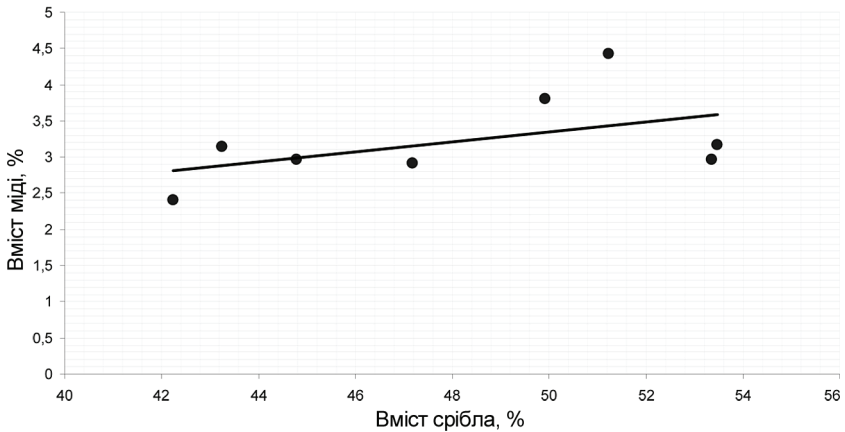


Рис. 1. Розподіл срібла і міді в золотих скіфських прикрасах проб 400–500.

Встановлено, що срібло, а не мідь, як це визначено для сучасних сплавів, є після золота другим за питомою вагою компонентом. Крім того, всі скіфські золоті вироби виявили флуктуації складу сплаву в аналізованих точках. Отже досліджувані 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 20%⁸.

У середньому ж найбільша неоднорідність характерна для досліджуваних скіфських пластин-аплікацій проб 330–400 і 500–600: 9,23% по золоту і 10,28% по сріблу у прикрасах проб 330–400 і 10,75% по золоту і 11,36% по сріблу у прикрасах проб 500–600 (табл. 1).

У табл. 2 показник розмаху варіації (PB) розраховано за формулою:

$$PB = K_{\max} - K_{\min}, \quad (1)$$

де K_{\max} — максимальна концентрація хімічного елемента у сплаві золота в середньому для виробів даного діапазону проби; K_{\min} — мінімальна концентрація хімічного елемента у сплаві золота в середньому для виробів даного діапазону проби⁹.

Таблиця 1. Показники неоднорідності хімічного складу проб сплавів золота у скіфських прикрасах.

Основні компоненти і домішки у сплавах	Середня концентрація, %	Розмах варіації, %	Дисперсія
1	2	3	4
Проба 330–400			
Золото	35.18±3.79	9.23	16.013
Срібло	57.77±4.29	10.28	19.583
Мідь	2.56±0.56	1.34	0.403
Платина	2.05±0.31	0.48	0.157
Кадмій	1.47±0.32	0.81	0.109
Проба 400–500			
Золото	45.64±0.85	1.97	1.152
Срібло	48.17±0.69	1.58	0.851
Мідь	3.43±0.34	0.75	0.248
Платина	1.88±0.05	0.12	0.004
Кадмій	0.47±0.06	0.14	0.008
Проба 500–600			
Золото	52.70±5.14	10.75	45.460
Срібло	42.87±5.23	11.36	46.865
Мідь	2.43±0.05	0.10	0.003
Платина	1.65±0.14	0.32	0.021
Кадмій	0.19±0.03	0.06	0.001
Проба 600–700			
Золото	65.59±0.86	1.71	0.731
Срібло	32.18±1.01	2.02	1.020
Мідь	0.40±0	0	0
Платина	1.75±0.10	0.19	0.009
Кадмій	0.02±0.01	0.01	0.00003
Проба 800–900			
Золото	81.30±2.11	6.75	36.286
Срібло	16.36±1.17	4.36	29.865
Мідь	1.43±0.45	0.07	0.013
Платина	0.65±0.09	0.12	0.024
Кадмій	0.11±0.02	0.03	0.004
Проба 900–960			
Золото	95.50±1.17	8.75	42.163
Срібло	2.19±0.23	7.36	39.932
Мідь	1.34±0.15	0.08	0.009
Платина	0.35±0.11	0.11	0.021
Кадмій	0.09±0.01	0.02	0.002

Середньоквадратичне відхилення (σ) розраховане за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2}{n}}, \quad (2)$$

де K_i — концентрація хімічного елемента у сплаві в i -ій точці вимірювання;

\bar{K} — середня концентрація хімічного елемента у виробі;

n — кількість точок вимірювання¹⁰.

3. Дисперсія розрахована як корінь кв. з середнього квадратичного відхилення по концентрації хімічного елемента у сплаві¹¹.

З основних домішок найбільш характерними для сплавів золота у скіфських прикрасах є платина і кадмій. Концентрація кадмію коливається від 0,07 до 2,9% у сплавах 400–500 проби і від 0,2 до 3,7% у сплавах проби 330–400; концентрація платини — від 0,8 до 5,1% (у сплавах 330–400 проби). У більш високопробних виробах вміст цих домішок значно менший. Кадмій у сплаві використовувався не в чистому вигляді (почав використовуватися лише з 1871 року), а в сплавах самородного золота. Наявність кадмію дещо знижувала температуру плавлення золота. Платину використовували як ювелірний метал ще в Стародавньому Єгипті; єгиптяни завезли самородне золото із крапленнями платини з території Куша (Нубії) в XII ст. до н.е.¹². Найбільш імовірно, що в такому ж вигляді платина потрапляла до складу золотих сплавів і в скіфських ювелірних прикрасах.

Ювелірні вироби з курганів Лісостепової та Степової України за фізичними властивостями та складом золота майже подібні. Пряме співвідношення міді та срібла у сплавах золота вказує на те, що предмети, задіяні в дослідженні, виготовлені з імпоротної сировини. Адже у самородному золоті відомих українських родовищ — зворотне співвідношення. Крім того, процентне співвідношення основних елементів (золото, срібло, мідь) з домішками та домішок між собою в усіх досліджених виробах є подібним.

Таким чином, більшість вивчених зразків є сплавами, що отримані під час плавлення низькопробного природного мінералу золота. Дослідження показали, що скіфські вироби VII–III ст. до н.е., виготовлені з природного сплаву золота, могли містити легуючі компоненти (мідь, нікель, цинк), але в дуже

незначній кількості: міді — до 1,5%, нікелю і цинку — до 0,4%. Крім того, встановлено, що у всіх досліджених виробих присутні домішки кадмію і платини, що свідчать про глибинне походження самородного золота, яке використовувалося при виготовленні даних виробів. Пряма залежність між вмістом срібла і міді у сплавах золота свідчить про те, що самородне золото, з якого виготовляли скіфські прикраси, видобували, найімовірніше, не на території сучасної України. Чітко простежується також залежність проби і вмісту домішок у скіфських прикрасах від ступеня афінажу (очищення) сировини.

Зважаючи на величезну кількість знахідок зі скіфських курганів, дослідження складу металу тривають. Майбутні результати стануть вагомим внеском у вивчення предметів торевтики скіфського часу.

Примітки:

- ¹ Дронова Н.Д. Ювелирные изделия / Н. Д. Дронова. – М., 1996. – С. 30.
- ² Мінжулін О. І. Реставрація творів з металу / О. І. Мінжулін. – К., 2000. – С. 109.
- ³ Петровская Н.В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса) / Н. В. Петровская. – М.: Наука, 1973. – С. 224.
- ⁴ Ogden J. Ancient Jewellery: Interpreting The Past/J. Ogden. – University of California Press / British Museum, 1996. – P. 28.
- ⁵ Там само.
- ⁶ Райс Т. Скифы: строители степных пирамид. – М., 2004. – С. 165.
- ⁷ Гергелаш Е. Загадки скифского золота [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://baza.md/index.php?newsid=458>.
- ⁸ Bulakh I. Research of the chemical compound in cultural values' gold alloys/ I. Bulakh // "Młody towaroznawca" : material of international conference. – Poznan : University of Economics, 2009. – P. 39.
- ⁹ Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика / А. И. Кобзарь. – М., 2006. – С. 517.
- ¹⁰ Артюх Т.М. Товарознавча експертиза ювелірних коштовностей. Теорія і практика: моногр. / Т. М. Артюх. – К., 2005. – С. 119–120.
- ¹¹ Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика / А.И. Кобзарь. – М., 2006. – С. 522.
- ¹² Ogden J. Ancient Jewellery: Interpreting The Past / J. Ogden. – University of California Press / British Museum, 1996. – P. 42.