

Литература

- Gergova D.* Golden Gifts from Sveshtari. Borina, Sofia, 2013.
- Gergova D.* La nécropole de Sveshtari. L'épopée des Rois Thraces. Découvertes archéologiques de Bulgarie, Musée du Louvre, Paris avril-juin 2015.
- Gergova D.* Presents d'or de Sveshtari. L'épopée des Rois Thraces. Découvertes archéologiques de Bulgarie, Musée du Louvre, Paris avril-juin 2015b.
- Kuleff I., Tonkova M., Stoyanov T.* Chemical composition of gold breast plates from ancient Thrace (5th-4th century BC). *Archaeologia Bulgarica*, 2009. XIII, (2). P. 11–20.
- Lesigyariski D., Zlateva B., Lyubomirova V., Stoyanov T., Kuleff I.* Thracian golden wreath from Kabile, Bulgaria: chemical composition // *Central European Journal of Chemistry*, 2016 (in print).
- Tododrov B., Gergova D., Kuleff I.* The results of XRF analysis of the golden treasure from the Great Sveshtari tumulus of the Royal necropolis of Dausdava – Helis (The Sboryanovo National reserve, NE Bulgaria) // *Archaeologia Bulgarica*, 2016 (в печати).
- Гергова Д.* 2016 Гетите и Ерос. Годишник на Разградския Исторически Музей, 2016 (в печати).

П.П. Бонев

*Национальный археологический институт с музеем Болгарской академии наук
г. София, Болгария, pl.bonev@gmail.com*

Рентгенофлуоресцентный анализ – характеристика, возможности, преимущества и недостатки метода. Аппаратура в национальном археологическом институте с музеем (София, Болгария) – примеры из практики

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) основан на определении количества вторичных фотонов, испускаемых электронами при их переходе из более высокого энергетического уровня на более низкий для замещения «выбитых» электронов под воздействием рентгеновского излучения с достаточно большой энергией. Выделение вторичных фотонов называется «флуоресценцией». Энергия этих фотонов определяется разницей между энергиями двух уровней и индивидуальна для каждого перехода каждого химического элемента. Интенсивность флуоресценции (число фотонов за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента, входящего в состав исследуемого образца (рис. 1)

Основные части аппаратуры для РФА – источник возбуждающего первичного излучения высокой энергии (рентгеновская трубка, питаемая генератором высокого напряжения), блок для разложения полученного спектра с использованием монокристаллов и для регистрации каждого спектра (в случае использования волнодисперсионного спектрометра) или один полупроводниковый детектор (в случае использования энергодисперсионного спектрометра) и счетная электроника.

Преимущества волнодисперсионных спектрометров – очень высокая чувствительность и возможность программирования оптимальных условий для каждого химического элемента. Преимущества энергодисперсионных (ЭД) спектрометров – значительно меньшая стоимость, компактность, возможность изготовления настольных и портативных вариантов аппаратуры. РФА – один из видов спектральных анализов. Он может быть использован для

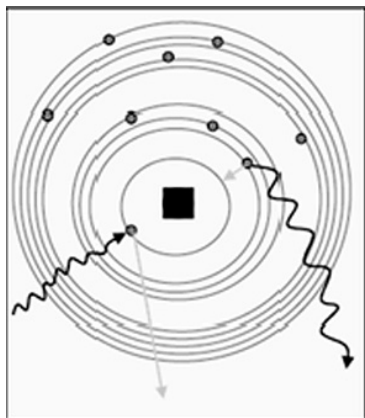


Рис.1. Схема перехода электронов на более низкий уровень и испускание рентгеновского фотона.

ных ценностей с высокой культурной, научной, художественной или материальной ценностью или в случае, когда сохранение образца – непереносимое требование.

Недостатком метода является то, что можно исследовать сравнительно неглубокую поверхность, а не весь предмет. Также нельзя идентифицировать самые легкие химические элементы – водород, углерод, азот, кислород, хотя часть из них можно определить, если аппаратура снабжена вакуумной камерой с возможностью создания инертной атмосферы (например, из гелия).

Одно из первых исследований древних изделий из коллекции Национального археологического музея Болгарии было проведено в мае 2009 г. с использованием портативного РФА-прибора INNOV по договору о сотрудничестве между Национальным археологическим институтом с музеем (НАИМ) Болгарской академии наук (БАН) и Институтом минералогии УрО РАН. Проведено несколько сотен анализов золотых предметов из кладов Вылчитрын, Требениште и Бырзица, а также серебряных изделий из клада Рогозен, находящихся в музее г. Враца. Результаты опубликованы в ряде изданий УрО РАН [Гергова, 2014; Зайков и др., 2009; 2010; 2011; Zaykov et al., 2010].

В 2007 г. НАИМ БАН получил из Японии в качестве дара несколько технических аппаратов, в том числе стационарный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр производства Shimadzu Corp. модели EDX-720 (рис. 2).

Одной из первых задач, при решении которых был использован прибор, была проверка подлинности 25 золотых «скифских» аппликаций, поступивших в Национальный исторический музей (НИМ) в Софии и являющихся вещественными доказательствами по судебному делу об обмане. В результате исследований и сравнения с составом подобных золотых изделия из собрания НАИМ было доказано, что «скифские» аппликации являются современными фальсификациями [Kuleff I. et al., 2009].

В конце 2009 г. в лабораторию НАИМ поступили для исследования и консервации две небольшие золотые аппликации раннего бронзового века (2800–2900 гг. до н.э.), найденных близ с. Седлари в Южной Болгарии. При анализах одной из этих пластинок была обнаружена небольшая разница в составе двух ее сторон при толщине 0.2–0.3 мм. После очистки поверхности от почвенных отложений стала видна более отчетливо и небольшая разница по цвету

определения химического элементного состава разнообразных по форме, размерам и составу твердых, порошкообразных и жидких материалов, без предварительной подготовки образца. Глубина анализируемой поверхности зависит от способности поглощения рентгеновских лучей в исследуемом материале – для большинства металлов составляет десятые доли миллиметра, для пластиковых материалов – несколько миллиметров. На ЭД спектрометре могут быть идентифицированы одновременно более 75 химических элементов (от натрия до урана, без инертных газов) за 1–3 минуты, а по заложенной компьютерной программе – также определено их количественное содержание в пределах 0.001–100 мас. %.

Одним из самых важных преимуществ метода является то, что в результате исследований не остается никаких видимых, даже при наблюдении под микроскопом, следов на поверхности анализируемого предмета. Это исключительно важно при исследовании культурных и материальных

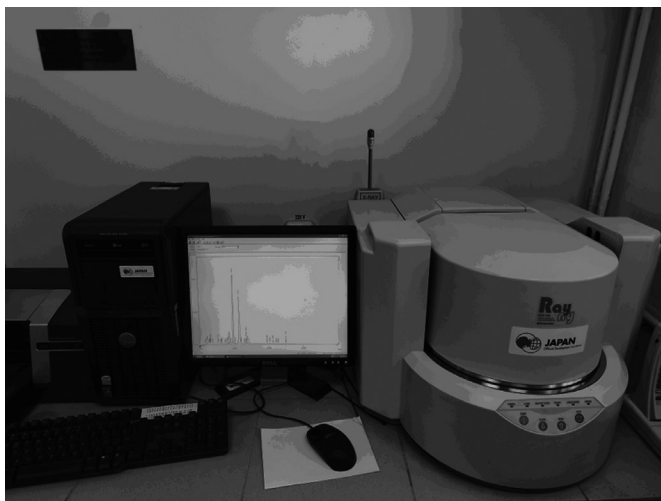


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр модели EDX-720, Shimadzu Corp., в Национальном археологическом институте с музеем БАН, София.

металла. Новые анализы подтвердили разницу в составе золота примерно на 3–4 мас. % (от 74.5 до 71.0 %). Причина была обнаружена при исследовании конца пластинки под микроскопом – аппликация состояла не из одной, а из двух паралельных пластинок. Единственным логичным объяснением этому факту может быть то, что людям той эпохи было уже известно, что если аппликация сделана из двух более тонких пластинок, она выдерживает большие нагрузки на изгиб, чем изготовленная из одной сплошной пластины той же толщины. Двойная золотая пластинка была обнаружена ранее среди нагрудников, исследованных для сравнения со «скифскими» аппликациями из НИМ [Kuleff et al., 2009], но на этот раз удалось показать разницу в составе двойной пластинки [Нехризов, Бонев, 2010].

При исследовании шлаков из малых керамических тиглей, найденных в Велико Тырнове – средневековой столице Болгарии, были обнаружены следы не только таких цветных металлов как медь, цинк и свинец, но также золото и серебро, что указывает на то, что там изготавливались изделия не только из бронзы и латуни, но и из благородных металлов. Результаты показаны в таблице 1.

Позолоченная бляшка из первой средневековой столицы Болгарии – Плиски, показала присутствие ртути (нескольких весовых процентов) в золотом слое, что несомненно связано с технологией позолочения – амальгамированием. Через несколько лет при исследовании «золотой» византийской монеты из того же средневекового города ртуть присутствовала в таком же количестве в поверхностном слое – средневековые фальшивомонетчики явно использовали тот же метод, чтобы сделать «золотую» монету из медного ядра. При этом, очень вероятно, что сначала на бронзовой основе (состав ядра примерно 75 мас. % меди, 10 % олова и 15 % серебра) положили промежуточный слой из серебра (около 90 %) и свинца (около 10 %) и затем позолотили амальгамным способом [Бонев, Григоров, 2013].

Нередко случалось при исследовании золотых археологических предметов обнаруживать кремний – остаток почвы на поверхности, так как его содержание колеблется в широких пределах. Но как иначе, чем результатом порошковой металлургии, можно объяснить 2–3 процентное равномерно распределенное содержание кремния в золоте (растворимость кремния в золоте не превышает нескольких десятых долей процента)? Правда, пришлось ис-

Таблица 1

Состав тиглей и содержимого в них

| № | Состав, мас. % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | Si | Al | Ca | Zr | Sr | Y | Ba | K | Rb | Fe | Mn | Cr | V | Ti | Ta | S | P | Pb | Zn | Cu | Ag | Au | |
| 1 | 45.27 | 27.66 | 9.47 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | — | 6.80 | 0.02 | 8.87 | 0.32 | 0.03 | 0.03 | 0.95 | — | 0.43 | — | 0.05 | 0.04 | — | — | — | — |
| 2 | 47.75 | — | 19.37 | 0.08 | 0.06 | 0.01 | 0.38 | 8.68 | 0.03 | 15.33 | 0.52 | — | — | 1.45 | — | — | 6.27 | 0.07 | — | — | — | — | — |
| 3 | 36.46 | — | 25.51 | 0.08 | 0.14 | 0.01 | 0.41 | 2.56 | 0.03 | 19.80 | 0.40 | — | — | 1.20 | — | 0.75 | 12.32 | — | — | 0.33 | — | — | — |
| 4 | 47.76 | 19.00 | 17.92 | — | 0.08 | 0.01 | 0.34 | 3.50 | 0.02 | 9.47 | 0.24 | — | — | 0.82 | — | 0.59 | — | — | 0.01 | 0.13 | 0.05 | 0.08 | 0.08 |
| 5 | 49.77 | — | 17.70 | 0.09 | 0.16 | 0.01 | 0.66 | 5.74 | 0.05 | 18.46 | 0.32 | — | — | 0.71 | — | 1.01 | 4.11 | — | 0.03 | 0.59 | 0.49 | 0.13 | 0.13 |
| 6 | 24.52 | — | 40.74 | 0.05 | 0.26 | 0.01 | — | 0.88 | — | 28.99 | 0.79 | — | — | 0.45 | 0.43 | 0.69 | — | — | 0.03 | 2.02 | 0.06 | 0.08 | 0.08 |
| 7 | 53.85 | — | 14.18 | 0.11 | 0.04 | 0.01 | 0.53 | 8.50 | 0.04 | 15.62 | 0.83 | — | — | 1.39 | — | 0.82 | 4.02 | — | 0.07 | — | — | — | — |
| 8 | 58.81 | 16.15 | 9.46 | 0.08 | 0.03 | 0.01 | 0.36 | 5.36 | 0.02 | 7.48 | 0.51 | — | — | 1.13 | — | 0.60 | — | — | 0.01 | — | — | — | — |
| 9 | 55.28 | — | 15.41 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | 0.51 | 7.59 | 0.04 | 14.34 | 0.30 | 0.05 | — | 1.59 | — | 0.84 | 3.64 | 0.16 | 0.05 | 0.03 | — | — | — |
| 10 | 31.47 | — | 7.61 | 0.03 | 0.06 | — | — | 2.69 | — | 52.23 | 0.21 | — | 0.08 | 0.66 | — | 0.45 | 4.40 | — | 0.06 | 0.06 | — | — | — |

Примечание. № 1 – анализ на внешней поверхности одного тигля; № 2 – анализ на верхнем крае того же тигля; №№ 3–10 – анализы содержимого различных тиглей. Прочерк – не обнаружено.

Таблица 2

Состав золота диадемы из Свештари

| № | Состав, мас. % | | | | | | | | | |
|----|----------------|------|------|------|------|------|--|--|--|--|
| | Au | Ag | Cu | Fe | Cr | Ni | | | | |
| 1 | 97.67 | 1.21 | сл. | 0.74 | 0.36 | 0.03 | | | | |
| 2 | 97.54 | 1.05 | сл. | 1.04 | 0.33 | 0.05 | | | | |
| 3 | 97.72 | 1.22 | сл. | 0.67 | 0.39 | — | | | | |
| 4 | 98.39 | 1.00 | сл. | 0.45 | 0.12 | 0.04 | | | | |
| 5 | 98.14 | 0.44 | 0.50 | 0.60 | 0.29 | 0.02 | | | | |
| 6 | 98.32 | 0.52 | 0.83 | 0.26 | — | 0.07 | | | | |
| 7 | 98.74 | 0.51 | сл. | 0.46 | 0.29 | 0.00 | | | | |
| 8 | 97.96 | 0.68 | 0.34 | 0.62 | 0.39 | — | | | | |
| 9 | 98.18 | 0.77 | сл. | 0.62 | 0.43 | — | | | | |
| 10 | 97.90 | 0.81 | 0.45 | 0.49 | 0.33 | 0.04 | | | | |
| 11 | 97.88 | 0.72 | 0.38 | 0.51 | 0.50 | — | | | | |
| 12 | 97.66 | 1.52 | 0.46 | 0.31 | — | 0.04 | | | | |
| 13 | 98.08 | 1.16 | 0.43 | 0.28 | — | 0.05 | | | | |
| 14 | 98.73 | 0.43 | сл. | 0.44 | 0.36 | 0.04 | | | | |

Примечание. №№ 1–3 – анализы проволоки основы диадемы; №№ 4–7 и 13 – анализы розет и орнаментов по длине диадемы; №№ 8–11 – анализы висулок/кулонов, висящих с ног львов на краях диадемы; №№ 12 и 14 – анализы на головах двух из львов. Прочерк – не обнаружено.

пользовать сканирующий электронный микроскоп с рентгеноспектральным анализатором из Института физической химии БАН (на приборе НАИМ нельзя определить кислород), чтобы доказать, что в золото добавлен не просто кремний, а чистый кварцевый песок (около 5 мас. %). Был обнаружен и углерод в малом количестве (он добавляется в виде органического соединения при порошковой металлургии как пластификатор), что дополнительно подтверждает метод изготовления «римского» золотого ожерелья. Но более весомым критерием в этом случае явилось серебро, которое всегда сопутствует золоту. Содержание серебра в античном и средневековом золоте не менее 2 %, как и в природном, откуда его не могли извлечь в большей степени при использовании пирометаллургических методов очистки. А в «римском» ожерелье содержание серебра оказалось всего 0.2–0.3 % ! К чисто химическим признакам отличия можно добавить также более светлый цвет и большую твердость.

Более интересно исследование целого комплекса предметов. Таким примером могут послужить анализы клада Свештари (Северо-Восточная Болгария) – части женского убора (более 1.5 кг золота). Исследования еще не закончены, но установлено, что золото высокопробное и близкое по составу. Это свидетельствует о том, что набор изделий изготовлен, с большой степенью вероятности, одновременно в одной и той же мастерской.

Диадема – самая представительная часть убора – сделана из самого чистого золота (97.5–98.7 % Au) при очень низком содержании серебра и с характерными примесями – медь, железо, хром, никель (табл. 2).

Причина для указанного в этой таблице содержания меди как «сл.» (следы) для многих анализов – сочетание очень высокого содержания золота с очень низким содержанием меди, при котором возникшая в кремниевом детекторе аппаратуры спектральная линия золота AuLaESC (9.714 – 1.740 = 7.974 keV, где 9.714 – AuLa, 1.740 - SiKa) перекрывает основную спектральную линию меди (CuKa = 8.042 keV) и аппаратура не может определить корректно содержание меди, хотя в области 7.90–8.10 keV суммарная спектральная линия имеет легкий изгиб, указывающий на наличие ее в золоте.

По данным, приведенным в таблице 2 нетрудно заметить небольшие, но характерные различия в составе золота отдельных частей диадемы, обусловленные способом ее изготовления – разные части сделаны не одновременно, но определенно в одной манере.

Исследования продолжаются, и каждое из них приносит новые удивительные факты, связанные с познаниями и мастерством людей, произведения которых сохранились до наших дней.

Литература

Бонев П., Григоров В. Химико-технологично изследване на монета (фалшификат на златна номизма тетартерон) от Плиска // Българское-Списание за археология, 2013. Т. 3. С. 325–338.

Гергова Д., Зайков В.В., Хворов П.В., Бонев П., Торбов Н. Состав торевтики из археологических памятников Болгарии // Геоархеология и археологическая минералогия–2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 75–80.

Зайков В.В., Гергова Д., Хворов П.В., Бонев П. Состав золотых изделий Вылчитрынского клада (Болгария) // Уральский минералогический сборник № 16. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2009. С. 169–173.

Зайков В.В., Гергова Д., Хворов П.В., Бонев П., Анкушев М.Н. Состав золотых изделий Требенищенского клада из Национального археологического музея в Софии (Болгария) // Уральский минералогический сборник № 17. Миасс – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. С. 148–152.

Зайков В.В., Гергова Д., Хворов П.В., Торбов Н., Анкушев М.Н., Бонев П. Состав серебряных изделий Рогозенского клада из коллекции Исторического музея г. Врац (Болгария) // Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург – Миасс: УрО РАН, 2011. С. 141–142.

Нехризов Г., Бонев П. Селище от Ранната бронзова епоха от с. Седлари, общ. Момчилград, рентгено-флуоресцентен анализ на златни пластинки от обекта // Научна конференция с международно участие Наука и общество». Кърджали: РКР принт» ООД, 2010. Т. IV. Ч. I. С. 204–211.

Kuleff I., Stoyanov T., Tonkova M. Gold Thracian appliques – authentic or fake? // *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33, 2009. P. 365–373.

Kuleff I., Tonkova M., Stoyanov T. Chemical composition of gold breast plates from ancient Thrace (5th – 4th century BC) // *Archaeologia Bulgarica*, XIII, 2, 2009. P. 11–20.

Zaykov V., Gergova D., Khvorov P., Bonev P. Archaeometric studies of Tracian golden objects from the National Archaeological Museum in Sofia. *Интердисциплинарни изследвания XXII – XXIII*. София: Археологически институт с музей БАН, 2010. С. 75–79.

В.В. Зайков^{1,2}, А.И. Гусев³, Е.В. Зайкова¹

¹ – *Институт минералогии УрО РАН, Миасс*

² – *Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе*
zaykov@mineralogy.ru

³ – *Алтайская государственная академия образования, Бийск*

Сопоставление состава золота из месторождений и древних золотых изделий Алтае-Саянского региона

В статье приведены данные о составе золота из коренных и россыпных месторождений золота в сравнении с золотом древних золотых изделий Алтая и Тувы. Материал для исследований артефактов был передан А.А. Тишкиным, П.К. Дашковским, К.В. Чугуновым. Изучение состава золотых изделий проводилось двумя методами: рентгеноспектральным микроанализом (прибор РЭММА 202М, аналитик В.А. Котляров) и рентгенофлуоресцентным (прибор INNOV, α -серия, аналитик П.В. Хворов). Сведения о составе золота месторождений, кроме авторских данных, заимствованы из работ Г.В. Нестеренко [1991], Ю.Г. Щербакова с соавторами [2000; 2003], Ю.А. Калинина, Н.А. Рослякова, С.Г. Прудникова [2006], Р.В. Кужугета с соавторами [2014; 2015].

Состав золота коренных месторождений

В Алтае-Саянском регионе выделено восемь металлогенических зон, к которым приурочены месторождения с опубликованными ранее данными о составе самородного золота и платиноидов (рис. 1): Салаирская, Кузнецко-Алатауская, Рудно-Алтайская, Горно-Алтайская, Западно-Саянская, Хемчикско-Куртушибинская, Каахемская, Агардагская [Зайков и др. 1981; Щербаков, Рослякова, 2000]. К перечисленным зонам приурочены месторождения золото-сульфидно-кварцевой, золото-сульфидной, золото-лиственитовой, золото-сульфидно-скарновой формаций, которые служили источниками золота для россыпей и добычи золота в