

УДК 904,54.02

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СТАТЕРОВ ФОФОРСА 286/287 г. н. э.: НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТЕХНОЛОГИИ СЕРЕБРЕНИЯ БОСПОРСКИХ МОНЕТ

© 2020 г. М. Г. Абрамзон^{a, b, *}, Ю. Ю. Ефимова^a, Н. В. Копцева^a,
М. П. Барышников^a, И. А. Сапрыкина^b, Т. Н. Смекалова^c

^aМагнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова, Магнитогорск, 455000 Россия

^bИнститут археологии РАН, Москва, 117036 Россия

^cКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: abramzon-m@mail.ru

Поступила в редакцию 18.09.2019 г.

После доработки 15.10.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Представлены результаты рентгеноспектрального исследования поверхности монет группы статов боспорского царя Фофорса 286/287 г. н. э. из Фанагорийского клада 2011 г. со следами серебрения. Впервые обнаруженные на поверхности этих монет элементы (хлор, кальций, натрий и магний) позволяют предполагать использование для серебрения статов пасты, компонентами которой помимо хлорида серебра могли быть хлорид натрия, хлорид аммония, гидротартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. Такая техника серебрения предположительно применялась в римском монетном деле конца III–начала IV в. н. э.

Ключевые слова: естественнонаучные методы в археологии, металлография, рентгеноспектральный микроанализ, монетный сплав, серебрение поверхности монет, Боспор, Фофорс, статары.

DOI: 10.31857/S1028096020050027

ВВЕДЕНИЕ

Позднебоспорская чеканка характеризуется прогрессирующей деградацией монетного сплава, из которого постепенно исчезает серебро. В условиях дефицита драгоценного металла для производства денег и их девальвации боспорская администрация прибегает к серебрению поверхности статов. В статье представлены результаты исследования химического состава поверхности группы посеребренных статов боспорского царя Фофорса из крупнейшего клада (3695 монет), найденного в ходе работ Фанагорийской археологической экспедиции Института археологии РАН на восточном некрополе Фанагории в 2011 г. [1]. Остальные монеты Фофорса и других царей из данного комплекса – Рискупорида V (242/243–275/276 гг. н. э.) и его соправителей Савромата IV (276/277 г.) и Тейрана (266/267, 275/276–278/279 гг. н. э.) исследовались нами ранее комплексом методов: РФА, металлографии, нейтронной томографии и др. [2, 3]. Установлено, что статары Рискупорида V с содержанием серебра в среднем 15–50% не имеют следов нанесения серебряного покрытия [4, 5]. Статары его

соправителей содержат еще меньше серебра (монеты Савромата IV – от 7–8 до 9–10%, Тейрана – в среднем 5–6%), но они, в отличие от монет Рискупорида V, подвергались серебрению поверхности, подобно римским антонинианам и денариям того времени. Возможно, монетные кружки-заготовки обертывались в серебряную фольгу и нагревались до 950°, а затем подвергались холодной проковке [6, 7]. Не исключено, что могли применяться и другие технологические приемы серебрения, используемые в римском монетном деле того времени [8–13].

С правления Фофорса (285/286–308/309 гг. н. э.) до конца боспорской чеканки в 341/342 г. н. э. выпускаются только бронзовые монеты, однако результаты нашего исследования показали, что одна группа его статов 583 г. (б. э. = 286/287 г. н. э.) также имеет серебряное покрытие при содержании серебра в сплаве от 0.89 до 20.05%. До открытия Фанагорийского клада ничего не было известно о существовании посеребренных монет Фофорса, считавшихся ранее исключительно бронзовыми. Между тем до сих пор не было установлено, относится ли выявленное серебро к сплаву или к остаткам серебрения поверхности

Таблица 1. Результаты количественного РСМА поверхности статеров

№ монеты	Содержание элементов, мас. %														
	Cu	Ag	Sn	Pb	Fe	As	P	S	Si	Al	O	Cl	Ca	Mg	Na
2398	44.74	20.06	2.26	3.62	—	—	—	0.33	0.83	0.5	26.77	0.89	—	—	—
2399	54.43	17.45	1.98	—	—	—	—	0.34	0.48	0.47	23.23	1.10	0.52	—	—
2401	65.79	11.60	2.41	3.53	—	—	—	0.67	0.69	0.18	12.07	0.60	2.3	0.16	—
2402	39.92	13.26	—	9.88	0.25	0.17	0.41	0.69	1.28	0.38	32.07	0.74	0.73	0.22	—
2413	72.31	13.70	4.32	—	—	—	—	—	0.83	0.83	8.02	0.82	—	—	—
2414	54.15	6.28	1.60	—	—	—	0.21	0.6	1.79	1.79	25.7	1.31	0.98	0.45	5.8

статеров? Кроме того, хотя вся эта группа посеребренных статеров анализировалась ранее [14], лишь настоящее исследование впервые выявило на их поверхности присутствие хлора, натрия, кальция и магния, что проливает новый свет на технологию их серебрения.

Целью настоящей работы являлось исследование поверхности статеров Фофорса 286/287 г. н. э. Полученные данные позволяют:

1) охарактеризовать технологию нанесения серебряного покрытия, используемую при крупномасштабном производстве монет;

2) выяснить, соответствует ли боспорская техника применению специальных технологических приемов серебрения в монетном деле Римской империи во второй половине III в. н. э.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование группы шести статеров Фофорса 286/287 г. н. э. из Государственного историко-археологического музея-заповедника «Фанагория» (№ 2398, 2399, 2401, 2402, 2413, 2414) проводилось в НИИ наносталей при МГТУ им. Г.И. Носова. Для анализа поверхности статеров помимо оптической (световой) микроскопии применялся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) [15–17] в комплексе с методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Данные методы являются не разрушающими методами, что важно при исследовании археологических артефактов. Система РЭМ–РСМА позволяет провести поэлементный анализ исследуемого участка поверхности образца размером около 5 мкм, выполнить сканирование и картирование элементов поверхностного слоя. Анализ химического состава металла в сочетании с исследованием микроструктуры поверхности монет открывает новые возможности для детального изучения техники изготовления монет, включая способы нанесения серебряных покрытий.

Металлографический анализ выполнялся на стереомикроскопе MeijiTechno RZ-B при увеличении $\times 7.5$ с использованием системы компью-

терного анализа изображений ThixometPRO, возможности которой позволяют строить панорамные изображения всей площади анализируемого объекта. Изображение микроструктуры анализировалось с применением специализированных программ.

Детальный анализ микроструктуры поверхности монет проводился с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6490 LV в режиме вторичных электронов.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу – системы INCA Energy.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Визуальный анализ статеров показал присутствие на поверхности монет отдельных локальных участков, имеющих характерный серебристый цвет. Наибольшая площадь таких участков наблюдалась в углублениях чеканного рельефа и на плоских участках, примыкающих к ним. На реверсах монет в таких локальных участках был выполнен РСМА (рис. 1).

В рентгеновских спектрах, полученных с поверхности всех исследуемых монет, обнаруживаются характеристические пики Cu, Ag, Sn, за исключением статера № 2402, в спектрах которого отсутствуют пики Sn. В спектрах от статеров № 2398, 2401 и 2402 присутствуют также пики Pb.

Результаты количественного анализа (табл. 1) показали, что на исследуемых поверхностях монет содержание меди варьируется от 39.92 до 72.31%, серебра – от 6.28 до 20.06%, олова – от 1.6 до 4.32%, свинца – от 3.53 до 9.88%. Наиболее сильный разброс наблюдается в концентрации серебра в разных участках поверхности одной и той же монеты, например, в статере № 2401 – от 2.74 до 21.89%, № 2402 – от 1.65 до 33.26%, № 2414 – от 2.4 до 16.63%.

Таким образом, установлено, что монетным сплавом статеров № 2399, 2414 и 2413 является оловянистая бронза с содержанием олова 1.6–

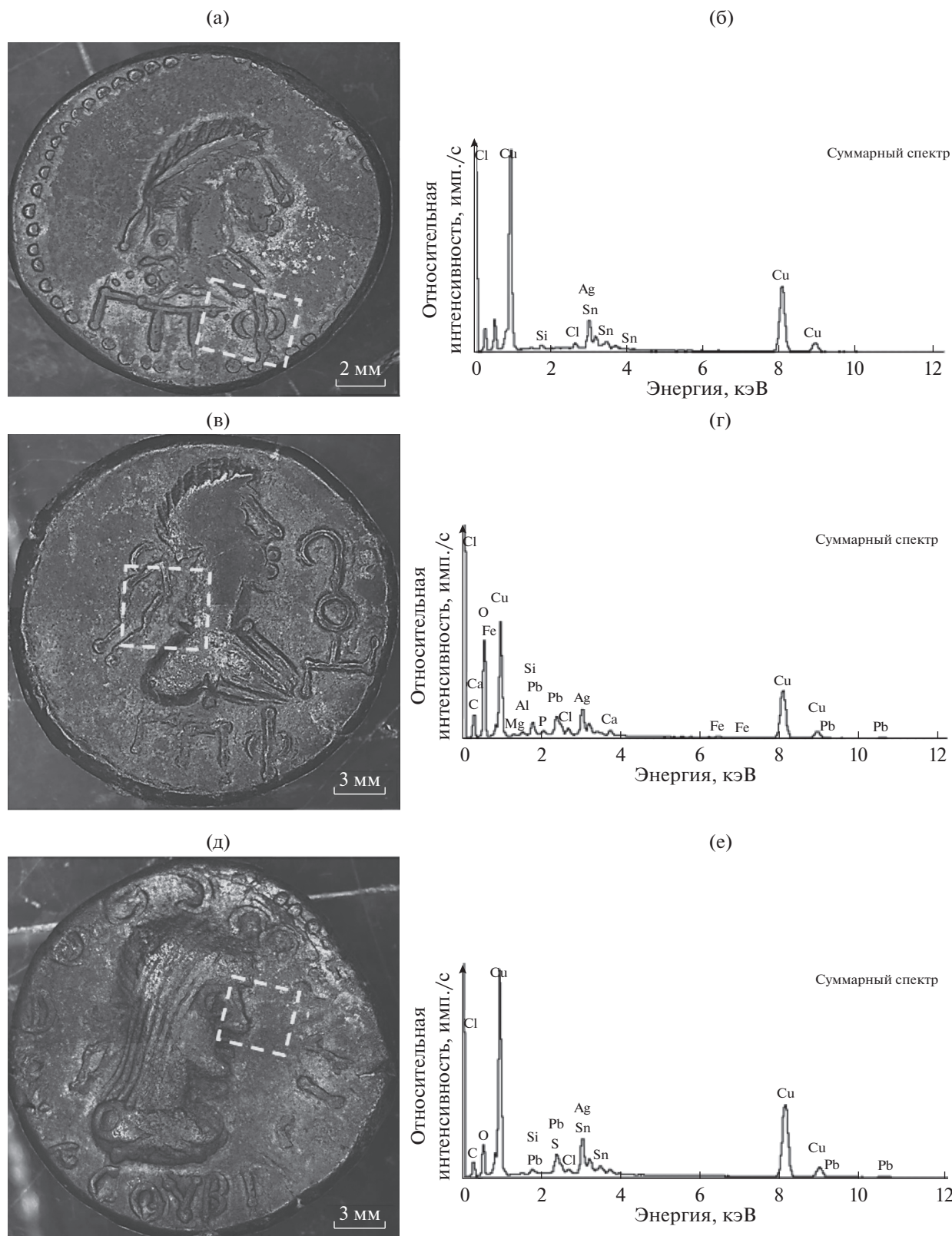


Рис. 1. Исследуемые участки поверхности статеров и их характеристические спектры: а, б – № 2413; в, г – № 2401; д, е – № 2402.

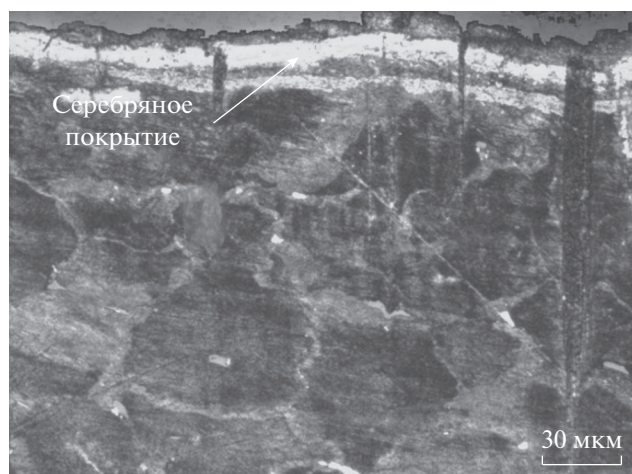


Рис. 2. Микроструктура поверхностной области поперечного шлифа, изготовленного с гурта статера № 2398. Увеличение $\times 500$.

4.32%, статеров № 2398 и 2401 — свинцово-оловянистая бронза с содержанием свинца 3.53–3.62%, олова 2.26–2.41%, а статера № 2402 — свинцовистая бронза с содержанием свинца 9.88%.

На анализируемых участках монет обнаруживаются также Fe, As, P, S, содержание которых в основном не превышает 1.0% (табл. 1). Эти элементы являются примесями, которые всегда присутствуют в медных сплавах в силу особенностей их получения. Известно, что подобные примеси всегда имеются не только в медных сплавах, но даже в чистой меди, очищенной посредством самых современных технологий. Их источники — исходные материалы, раскислители, горючие газы, которые используются при выплавке и разливке сплавов. В частности, основной источник серы — это медные сульфидные руды, а также горючие газы. Фосфор входит в состав раскислителей, применяемых перед разливкой меди и медных сплавов. Таким образом, они вполне могут присутствовать в монетных сплавах.

Присутствие таких элементов как кремний, алюминий и кислород является свидетельством наличия на поверхности монет микрочастиц глинозема, “спекшихся” с поверхностью статеров.

Обращает на себя внимание, что результаты РСМА демонстрируют присутствие на поверхности всех исследованных монет хлора в количестве от 0.6 до 1.31%, в статерах № 2399, 2401 и 2402, 2414 — кальция (0.52–2.3%), в статере № 2414 — натрия (5.8%), а в статерах № 2401, 2402, 2414 — магния (0.16–0.45%). Наличие такого набора элементов может быть связано с технологией серебрения поверхности монет путем использования специальных паст [12]. О возможном использовании этого метода говорит отсутствие диффузной пленки между медью основы монет и серебром

поверхности (рис. 2). Этот метод основан на электрохимической реакции между пастой и металлом для нанесения серебряного покрытия. Основным компонентом этих паст является свежеосажденный хлорид серебра. Другими добавками могут быть хлорид натрия, хлорид аммония, гидротартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. “Спекания” серебряного покрытия и металла монеты добивались путем нагрева до определенной температуры (до 600°C): операция серебрения определенно происходила после чеканки [11].

Кроме того, экспериментально подтверждено, что применение пасты, состоящей из двух частей серебра, одной части ртути и одной части соды, также позволяет получить серебряное покрытие, точно такое же, что встречается на наиболее хорошо сохранившихся посеребренных антонинианах, например, Аврелиана (270–275 гг.). Эти компоненты были вполне доступны на римских монетных дворах [18]. Однако серебряное амальгамирование, интенсивно применявшееся для серебрения поверхности позднеримских монет, на Боспоре после 275/276 г. н. э., по-видимому, не использовалось: результаты картирования химических элементов на поверхности статеров Савромата IV, Тейрана и Фофорса демонстрируют отсутствие ртути. Между тем, учитывая то, что ртуть полностью улетучивается при нагревании до 780°, необходимы дальнейшие исследования. Экспериментально установлено, что четвертные сплавы позднеримских монет (Cu–Sn–Pb–Ag), содержавшие 1–5% серебра и по 3–9% олова и свинца, обеспечивали успешное нанесение серебряного покрытия, позволяя металлу нагреваться до достаточной температуры и испарения ртути [11].

Факт серебрения поверхности исследуемых статеров Фофорса подтверждают результаты картирования элементов на поверхности исследуемых участков и результаты металлографического исследования (рис. 3). Отчетливо видно, что в тех участках, где обнаруживается серебро, медь отсутствует, и наоборот. Наличие хлора в результатах исследования поверхностного серебряного слоя может быть связано с особенностями технологии серебрения монет с помощью паст, важнейшими компонентами которых являются хлориды. Детальный анализ структуры поверхности на исследуемых участках показал, что серебро имеет вид игольчатых кристаллов (рис. 4). Такая морфология кристаллов серебра свидетельствует об отсутствии воздействия пластической деформации (чеканки) и косвенным образом подтверждает использование технологии химического серебрения с применением паст при изготовлении статеров 286/287 г. н. э.

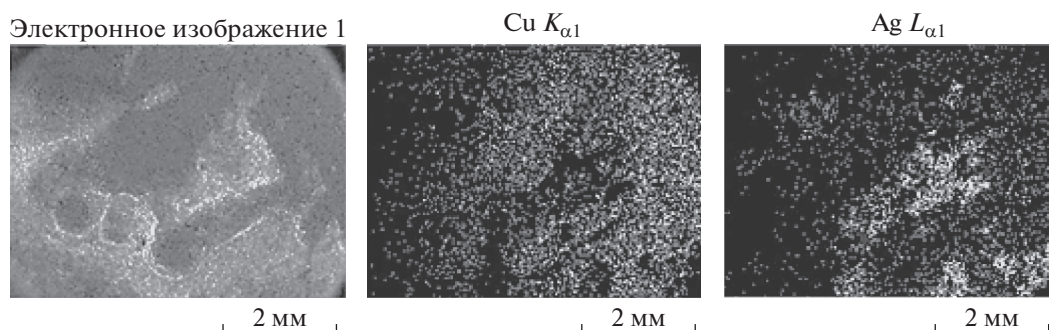


Рис. 3. Результаты картирования пары Cu–Ag на поверхности статера № 2398.

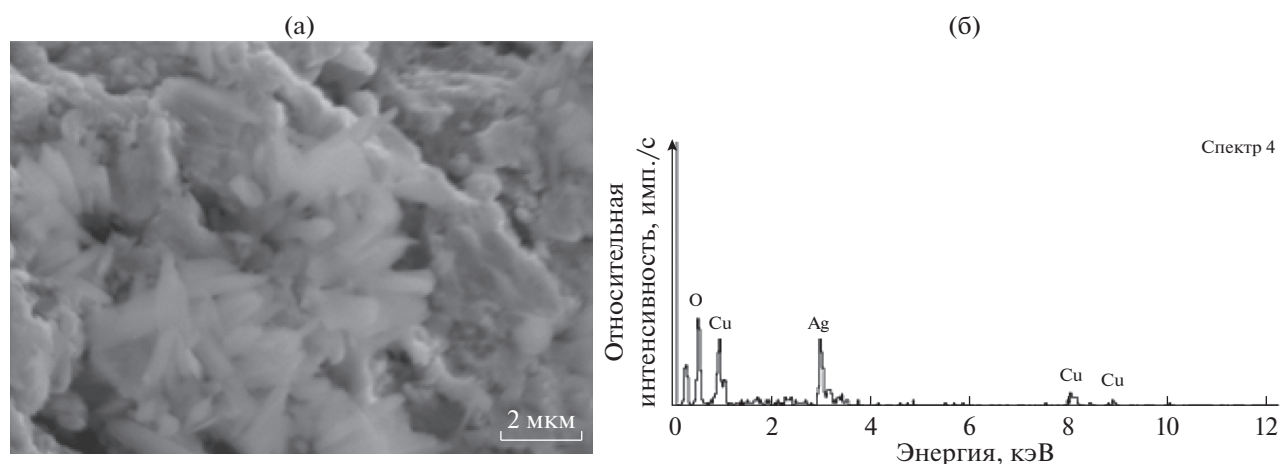


Рис. 4. Морфология кристаллов серебра (а) и характеристический спектр с исследуемого участка поверхности (б) статера № 2398.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенного исследования статеров Фифорса 286/287 г. н. э. позволяют предполагать, что для серебрения их поверхности использовались специальные пасты, компонентами которых являлись хлориды серебра, натрия, аммония, гидротартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. В условиях крупномасштабного производства монет, после чеканки они могли массой погружаться в контейнеры с пастой. Следует учитывать, что выпуск подобным образом посеребренных статеров в период правления Фифорса в 286/287 г. н. э. был небольшим.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке РНФ в рамках проекта № 18-18-00193 “Начальный период истории денег: переход от полновесной монеты к знаку условной стоимости”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д.* Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Ин-т археологии РАН, 2017. 748 с.
2. *Сапрыкина И.А., Гунчина О.Л.* // *Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д.* Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Ин-т археологии РАН, 2017. С. 272.
3. *Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А., Гунчина О.Л., Равич И.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М.* // *Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д.* Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Ин-т археологии РАН, 2017. С. 484.
4. *Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М.* // *Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2018. № 2. С. 27.
5. *Abramson M.G., Saprykina I.A., Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Nazarov K.M.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. № 1. P. 114.
6. *Абрамзон М.Г., Гунчина О.Л., Сапрыкина И.А.* // *ПИФК.* 2017. № 4. С. 15269.
7. *Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Смекалова Т.Н.* // *ПИФК.* 2018. № 3. С. 107.
8. *Cope L.H.* // *NC.* 1968. № 8. P. 115.

9. *Cope L.H.* // *Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage* / Eds. Hall E.T., Metcalf D.M. London: Royal Numismatic Society, 1972. P. 261.
10. *Cope L.H.* *The Metallurgical Development of the Roman Imperial Coinage during the First Five Centuries AD.* (PhD Thesis). Liverpool: Liverpool John Moors University, 1974. 272 p.
11. *Vlachou C. et al.* // *Materials Research Society Symposium Proceedings.* Materials Research Society. 2002. V. 712. P. 461.
12. *Anheuser K.* // Eds. Vandiver P. et al. *Materials Issues in Art and Archaeology.* V. V. (Materials Research Society. V. 462). Massachusetts, 1997. P. 127.
13. *Deraisme A., Beck L., Pilon F., Barrandon J.-N.* // *Archaeometry.* 2006. № 48(3). P. 464.
14. *Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А., Гунчина О.Л., Равич И.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М.* // *Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д.* Клад позднебоспорских статов из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Институт археологии РАН, 2017. С. 491.
15. *Ingo G.M., Angelini E., de Caro T., Bultrini G.* // *Appl. Phys. A.* 2004. № 79. P. 171.
16. *Голдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т. 1. М.: Мир, 1984. 348 с.
17. *Zhou W., Wang Zh.L.* (Eds.). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications.* Springer, 2006. 522 p.
18. *Sutherland S.H.V.* *The Roman Imperial Coinage.* V. VI: From Diocletian's Reform (A.D. 294) to the Death of Maximinus (A.D. 313). London, 1967. P. 8.

X-ray Microanalysis of Surface of the 286/287 AD Staters of Thothorses: New Data on the Silvering Process of the Bosporan Coins

**M. G. Abramzon^{1,2,*}, Yu. Yu. Efimova¹, N. V. Koptseva¹,
M. P. Baryshnikov¹, I. A. Saprykina², T. N. Smekalova³**

¹*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 455000 Russia*

²*Institute of Archaeology, Moscow, 117036 Russia*

³*Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky,
Simferopol, 295007 Republic of Crimea, Russia*

**e-mail: abramzon-m@mail.ru*

The article deals with the results of XRF analysis of the composition of the alloy of the group of 286/287 AD silvered staters of the Bosporan king Thothorses from the Phanagorian 2011 hoard. For the first time, such elements as chlorine, calcium, sodium and magnesium were revealed on the surface of these coins that allows suggesting the use of the silvering paste composed of silver chloride. Other additives might be sodium chloride, ammonium chloride, potassium hydrogen tartrate, mercuric chloride and chalk as thickener. A similar technique of silvering of the surface of coins might be used in the Roman coinage from the late third to beginning of the fourth century AD.

Keywords: natural science methods in archeology, metallography, X-ray microanalysis, coin alloy, silvering of the surface of coins, Bosporus, Thothorses, staters.