

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ИСТОРИЧЕСКИХ АРТЕФАКТОВ

Н. И. ПОЛЯК¹⁾, С. А. ЖИХАР¹⁾, Д. В. ГУЛЕЦКИЙ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾ЧУП «АуБай», 2-я Шестая линия, 9, 220013, г. Минск, Республика Беларусь

С помощью растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгеноструктурного анализа показано, что исследования поперечных срезов старинных монет дают более достоверные результаты об их элементном и фазовом составе, чем проведенные в поверхностном слое. Методом рентгеноспектрального микроанализа поперечного сечения 2 типов полугрошей Владислава II, у которых под изображением короны присутствуют буквы «F» и «W» с двойным крестом, обнаружено, что в их состав входят как Ag, так и Cu в отличие от дифракционного анализа, который показал наличие только Ag в поверхностном слое. Сделано предположение, что данные типы монет выбеливались. Установлено, что монета с буквой «F» содержит больше серебра, чем монета с буквой «W».

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия; рентгеноспектральный микроанализ; рентгеноструктурный анализ; сплавы серебра; монеты.

APPLICATION OF PHYSICAL METHODS FOR THE STUDY OF HISTORICAL ARTIFACTS

N. I. POLIAK^a, S. A. ZHYKHAR^a, D. V. HULETSKI^b

^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

^bPUE «Ау.Бу», 2-ya Shestaya liniya, 9, 220013, Minsk, Republic of Belarus

With the help of scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and X-ray diffraction analysis show that the cross-sectional studies of old coins give more reliable results for their elemental and phase composition, in contrast to the surface layer studies. Using X-ray microanalysis of the cross section of two types of polugrosha Vladislav II with the letters «F» and «W» and also with a double cross under the crown, it has been discovered that they contain Ag and Cu, in contrast to diffraction analysis that showed only the presence of Ag in the surface layer. The assumption is made that these types of coins were bleached. It is established that the coin with the letter «F» contains more Ag than the coin with the letter «W».

Key words: scanning electron microscopy; X-ray microanalysis and X-ray diffraction analysis; silver alloys; coins.

Образец цитирования:

Поляк Н. И., Жихар С. А., Гулецкий Д. В. Применение физических методов в исследовании исторических артефактов // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 3. С. 76–83.

For citation:

Poliak N. I., Zhykhar S. A., Huletski D. V. Application of physical methods for the study of historical artifacts. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 3. P. 76–83 (in Russ.).

Авторы:

Наталья Ипполитовна Поляк – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры физики твердого тела физического факультета.

Станислав Александрович Жихар – студент физического факультета.

Дмитрий Владимирович Гулецкий – директор.

Authors:

Natal'ya Poliak, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of solid state physics, faculty of physics.

n.poliak@mail.ru

Stanislav Zhykhar, student at the faculty of physics.

zhiharstas@gmail.com

Dmitri Huletski, director.

dh@ay.by

Старинные монеты принадлежат к числу наиболее часто встречающихся памятников прошлого и стали предметом исторического научного интереса и изучения [1]. В связи с хорошей ковкостью, пластичностью и химической стойкостью золота, серебра, меди и их сплавов монеты чеканили прежде всего из них. Серебро и сплавы на его основе были основным материалом для изготовления монет до XVII в.

Во второй половине XIV в. появились и первые монеты Великого княжества Литовского. Монетный ряд тех времен включал 3 номинала – денар, третьяк (3 денара) и полугрош (6 денаров). Выпуск монет, получивших название коронных, начался на монетном дворе в Кракове. Коронные денары короля Польши Владислава II Ягайлы делят на 3 группы по годам выпуска – 1389–1395, 1396–1414 и 1431–1434 гг. Первую группу отличают по наличию точек или колец (от 1 до 3) в свободных полях возле короны; вторую, схожую по рисунку короны, – по отсутствию точек или колечек; третью – по отсутствию нижнего обреза у короны. Третьяки чеканили 6 типов, отличающихся различными литерами, которые с 1407 г. под крестом исчезли. Полугрошей Владислава II насчитывают 13 типов. Их выпускали с 1394 по 1406 г. в Кракове, с 1416 по 1422 г. – во Всхове (Фрауштадт), а с 1431 г. вновь в Кракове. Монетный двор во Всхове был закрыт с принятием Червинского привилея [2].

Физические методы исследования, например рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы, электронная микроскопия, радиография и др., помогают историкам находить ответы на такие вопросы, как определение элементного состава артефактов, их кристаллической структуры, возраста и происхождения, дают возможность выявлять подделки [3].

В настоящей работе объектом исследования являются полугроши Владислава II, относящиеся к 2 разным типам.

Монеты были обнаружены весной 2014 г. недалеко от г. Гнивани Винницкой области (Украина). Датируется клад первой половиной XV в. В его составе находилось более 500 монет, в том числе и 24 польских полугроша Владислава II [4].

Наблюдение морфологии поверхности монет осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455 VP фирмы *Carl Zeiss* (Германия). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы *Röntec* (Германия). Количественный анализ выполнялся с помощью программного обсчета спектров, представляющих собой зависимости интенсивности излучения от энергии, проводимого на основе сравнения с эталонными образцами и уровнем тормозного излучения [5].

Съемка дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Фиксировалась кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения 2θ и определялось положение максимума интенсивности каждой линии, при этом отсчет велся от уровня фона спектра. Межплоскостное расстояние вычислялось по уравнению Вульфа – Брэгга. Рентгенофазовый анализ выполнялся путем сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний с табличными значениями из картотеки ASTM.

С помощью точечного метода на микрофотографиях поверхности монет определялась объемная доля фаз.

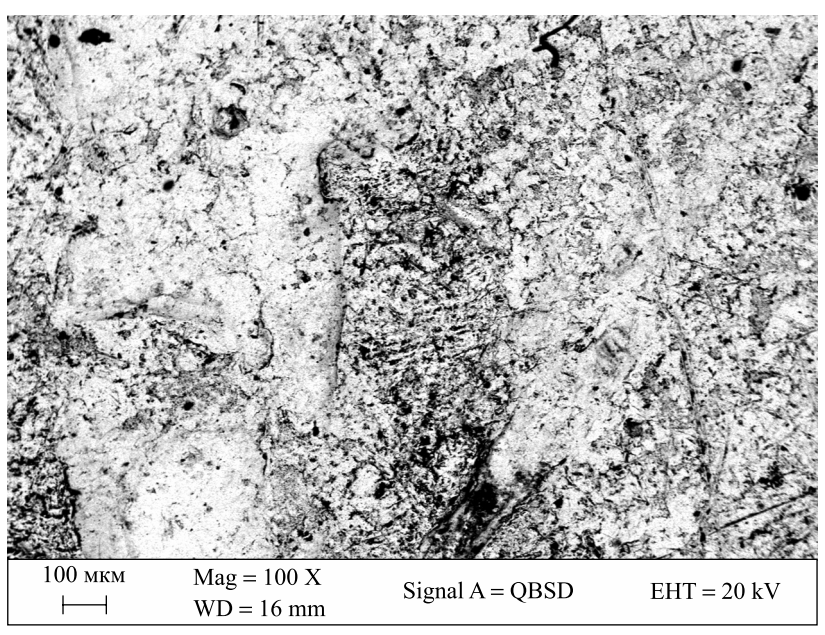
Внешний вид исследованных полугрошей Владислава II (далее – ПВ), относящихся к 2 разным типам, приведен на рис. 1. На аверсе монет имеется круговая легенда *Regis Polonie*, в центре изображена корона. На монете первого типа – ПВ *F* – под короной видна буква «F», второго типа – ПВ *W* – буква «W». Такие буквы могут говорить о месте чеканки монет, в данном случае речь может идти о Фрауштадте (Fraustadt)/Всхове (Wschowa). В обоих случаях рядом с буквой под короной изображен двойной крест, свидетельствующий об отказе от язычества и принятии христианства. На реверсе монет изображен орел (польский государственный герб).

Микрофотографии поверхности монет, полученные с помощью QBSD-детектора, приведены на рис. 1, *д*, *е*. Видно, что контраст однородный, серого цвета, при этом присутствуют участки более темных оттенков с существенной шероховатостью поверхности; темный тон этих участков может быть обусловлен скоплением загрязнений.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа показаны на рис. 2, *а*, *б*, по которым можно судить о качественном и количественном элементном составе поверхностного слоя монет вдоль линии сканирования. Для обоих типов монет характерна высокая концентрация серебра в поверхностном слое, при этом для монеты типа ПВ *F* его содержание составляет 81 вес. %, что на 9 вес. % больше, чем для ПВ *W*. Поверхность монет существенно окислена, о чем свидетельствует высокая концентрация кислорода и темно-серый цвет монет (см. рис. 1, *а–г*). Кроме того, в составе поверхности присутствует медь в малой концентрации (1–2 вес. %).



д



е

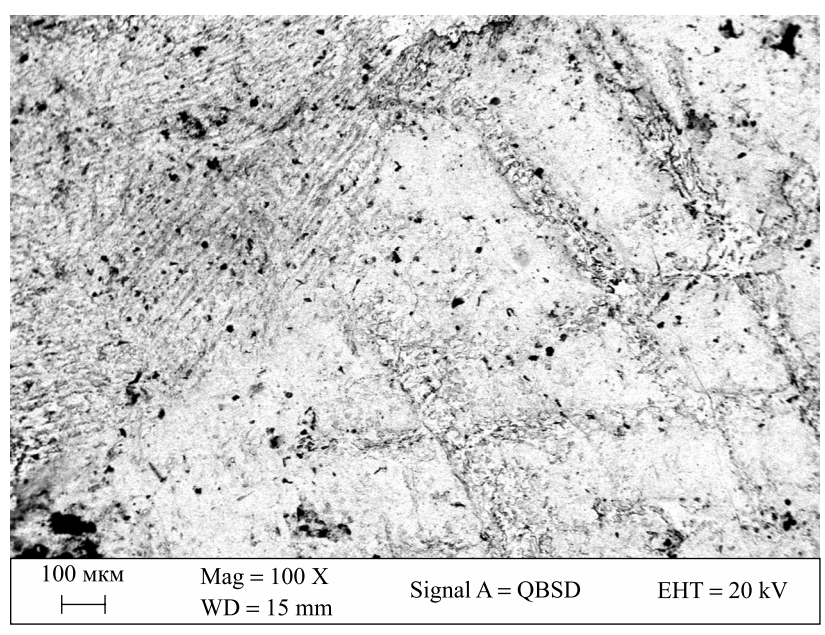
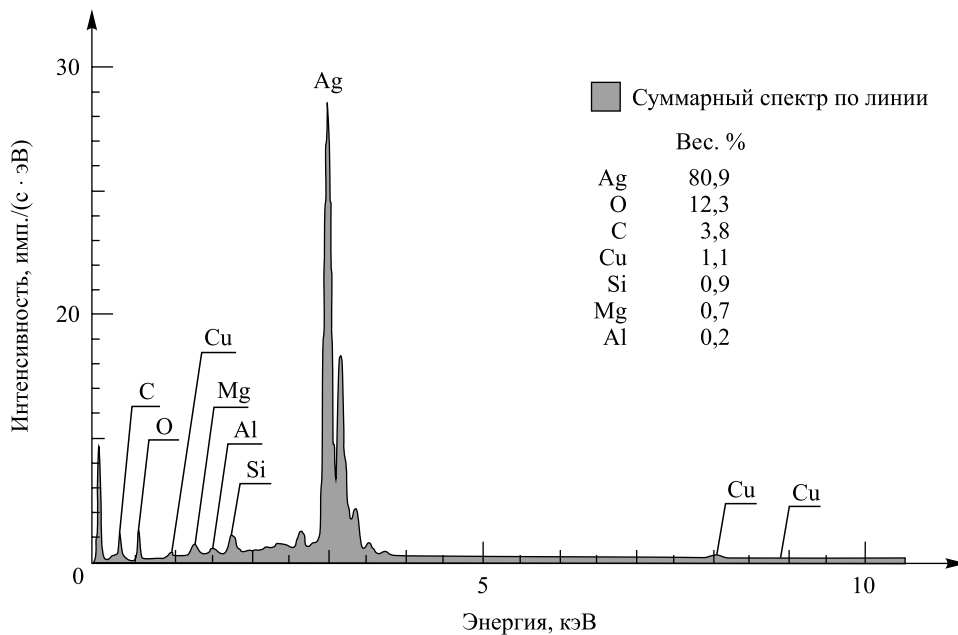


Рис. 1. Внешний вид полугрошей Владислава II с буквой «F» под короной (а, б) и буквой «W» (в, г): аверс (а, в), реверс (б, г); морфология их поверхности: ПИВ F (д) и ПИВ W (е)

a



б

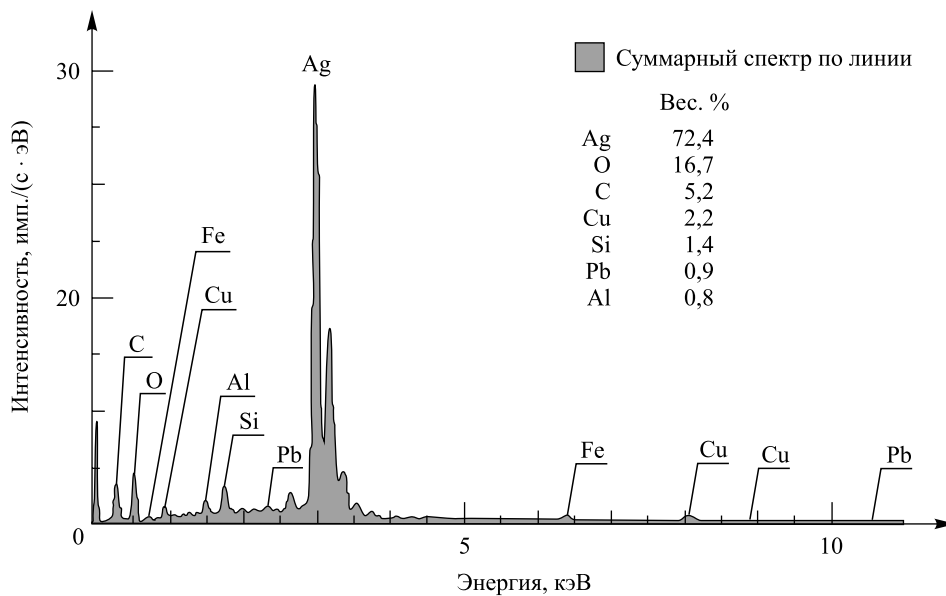
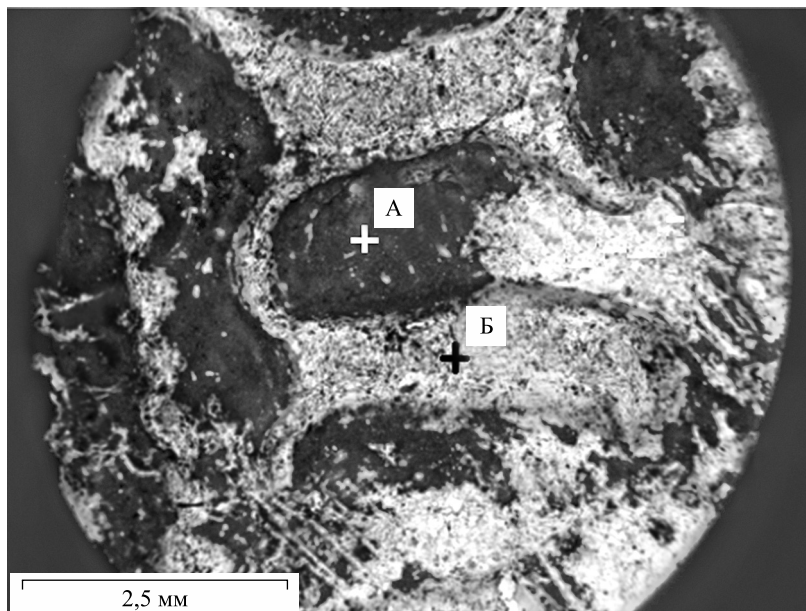


Рис. 2. Элементный состав вдоль линии сканирования (а, б) и электронные микрофотографии отдельных участков (в, г) монет ПВ F (а, в) и ПВ W (б, г); А – углубления на монетах; Б – возвышающиеся участки на монетах (начало)



2

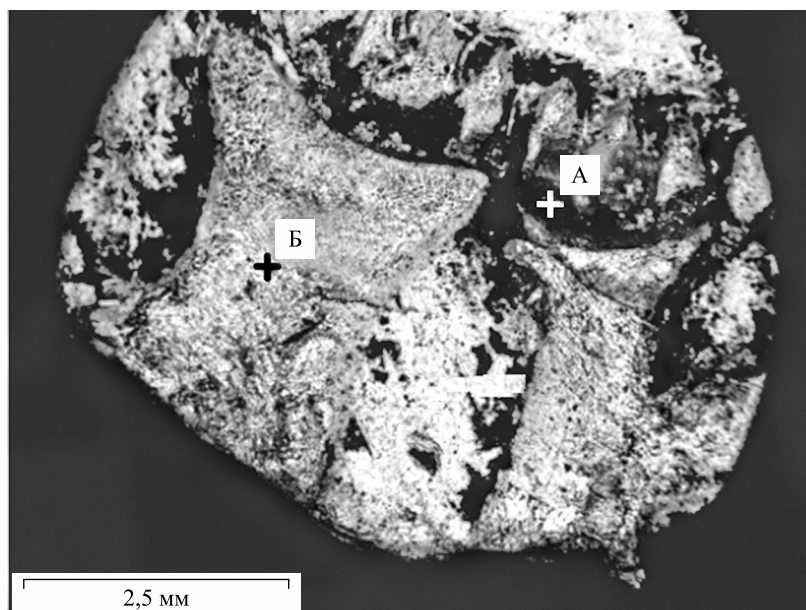


Рис. 2. Элементный состав вдоль линии сканирования (а, б) и электронные микрофотографии отдельных участков (в, г) монет ПВ *F* (а, в) и ПВ *W* (б, г); А – углубления на монетах; Б – возвышающиеся участки на монетах (окончание)

При проведении локального элементного анализа обнаружены различия по количественному и качественному составу монет в зависимости от места на монете (таблица).

Элементный состав различных участков монет, вес. %

Монета	Ag	Cu	O	C	Si	Al	Fe	K	Mg	Ca	Ti	P	Mo	S	
А	ПВ <i>F</i>	7,8	5,8	45,4	15,7	15,0	7,8	4,2	1,9	1,5	0,6	1,5	0,4	0,3	–
	ПВ <i>W</i>	23,7	2,1	44,1	7,6	11,2	6,1	2,3	1,1	0,8	0,4	0,8	0,1	–	0,2
Б	ПВ <i>F</i>	88,5	2,3	3,9	5,0	0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	ПВ <i>W</i>	76,0	4,7	10,4	6,3	1,1	1,0	0,5	–	–	–	–	–	–	–

На микрофотографиях отчетливо видны участки черного цвета (А) (рис. 2, в, з). Это углубления, для которых характерно наличие широкого спектра химических элементов, скорее всего соответствующего составу почвы местонахождения монет. Из-за слоя загрязнения интенсивность сигнала от серебра слабее и поэтому его содержание в данных областях кажется ниже (см. таблицу). Чистые от загрязнений участки серого цвета на возвышающейся вследствие чеканки букве круговой легенды (Б) характеризуются высоким содержанием серебра, эти результаты согласуются с данными, приведенными на рис. 1, д, е.

Следует отметить, что в результате фазового анализа выявлено наличие только серебра в поверхностном слое монет (рис. 3). Дифрактограммы монет идентичны с той лишь разницей, что интегральная интенсивность (I) дифракционных линий для монеты типа ПВ F незначительно больше, чем для ПВ W , что хорошо согласуется с данными рентгеноспектрального анализа и свидетельствует о большем содержании серебра для данного типа монеты.

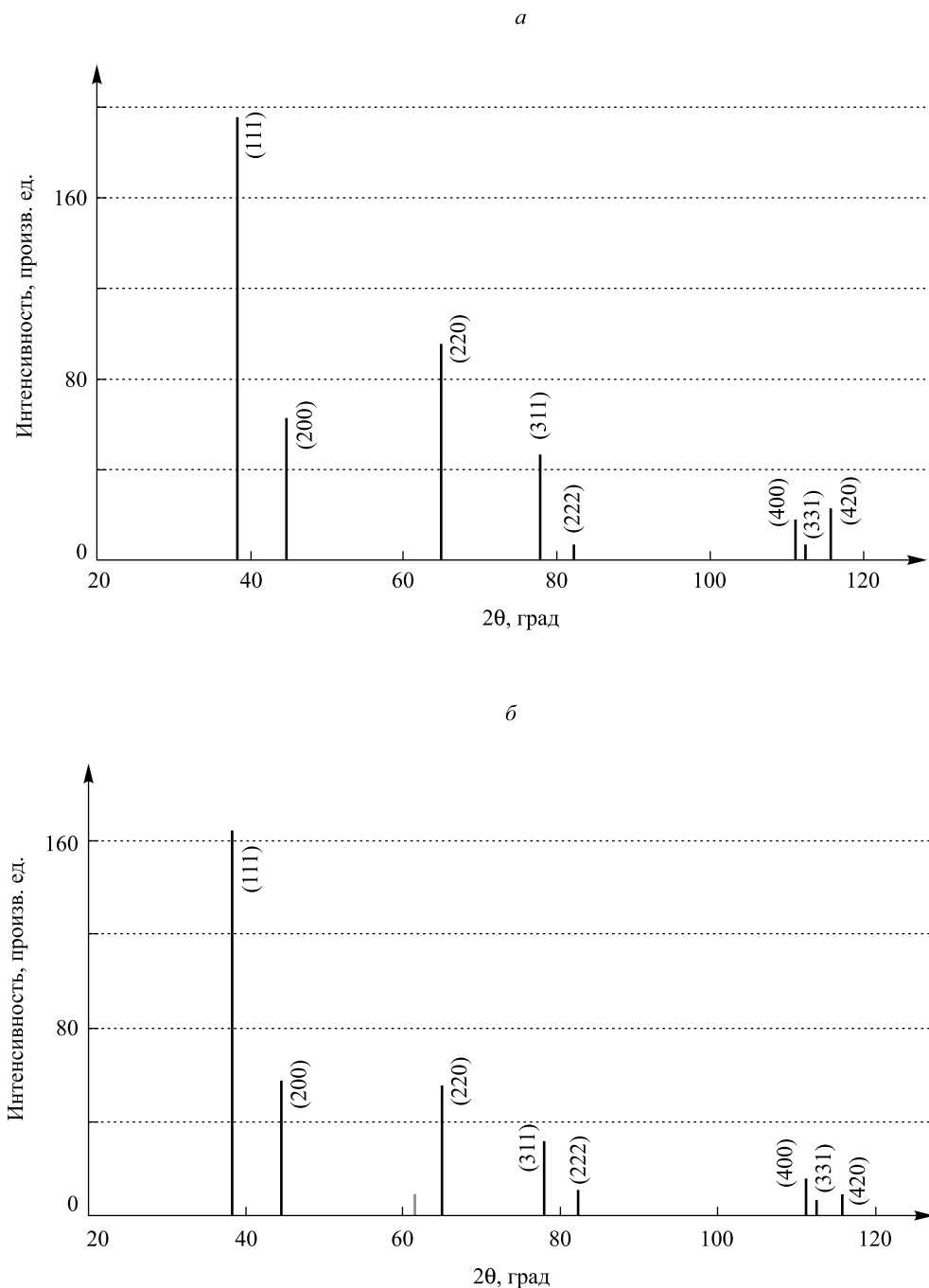


Рис. 3. Дифрактограммы монет ПВ F (а) и ПВ W (б)

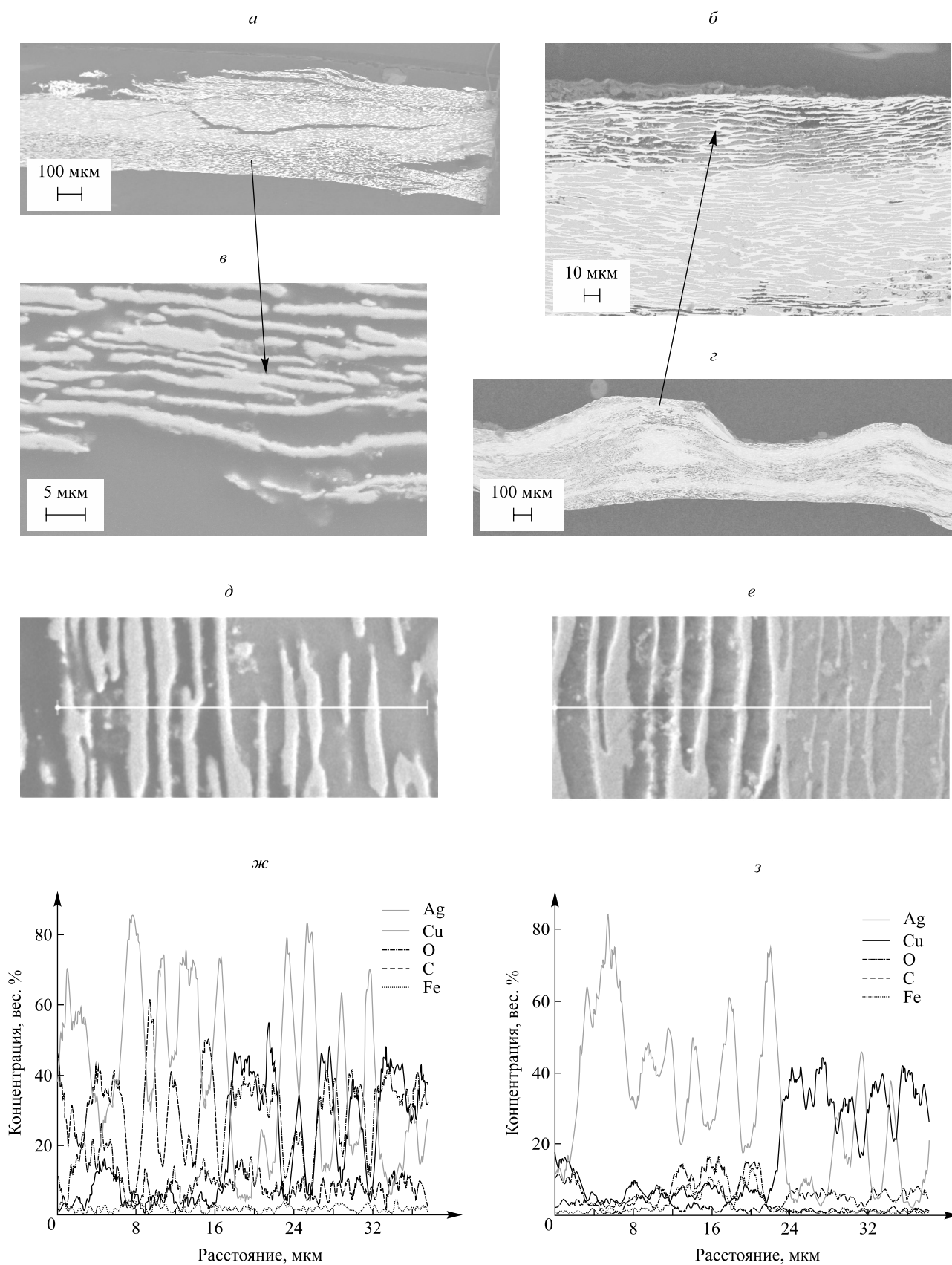


Рис. 4. Микрофотографии поперечного среза (а–е) и распределение элементов вдоль линии сканирования (ж, з) монет ПВ F (а, в, д, ж) и ПВ W (б, г, е, з)

Из литературных источников известно, что монеты изготавливались не только из серебра, но и меди. Поскольку рентгеноструктурный анализ не позволил обнаружить медь в поверхностном слое монет, можно предположить, что они подвергались «выбеливанию», о котором, правда, очень мало упоминается в литературе. Такая операция предполагает выведение меди из поверхностного слоя монет низкой пробы [6], отчеканенных из сплава на основе системы Ag – Cu, в целях изменения их цвета с красного на серебристый (белый).

На основании анализа результатов, полученных при исследовании поверхности монет ПВ *F* и ПВ *W*, сложно составить целостную картину об их элементном и фазовом составех, в связи с чем изучался поперечный срез монет.

Микроструктура шлифов монет и результаты рентгеноспектрального микроанализа приведены на рис. 4. Обнаружено, что монеты имеют схожую слоистую структуру, для которой характерно чередование областей разного цвета: белого, серого, темно-серого и черного. Области, отличающиеся по цвету, соответствуют фазам различного химического состава. Так, области белого цвета – серебро, серого – медь, темно-серого, вероятно, CuO. Области черного цвета располагаются в поверхностном слое и не являются фазой, а представляют микрополости, которые могли образоваться в исследуемых монетах, вероятно, после «выбеливания».

Методом точечного анализа обнаружено, что в монетах ПВ *F* объемная доля серебра выше, чем в ПВ *W*, и составляет 57 и 48 % соответственно. Большое содержание серебра в монетах ПВ *F* по сравнению с ПВ *W* показывают также рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы.

Исследование поперечного среза монет дает наиболее полную и достоверную информацию о структуре по сравнению с исследованиями поверхностного слоя, что можно использовать при изучении старинных серебряных монет.

Таким образом, с помощью рентгеноспектрального микроанализа поперечного сечения 2 типов полугрошей Владислава II, у которых под короной присутствуют буквы «F» и «W» с двойным крестом, обнаружено, что в их состав входят как Ag, так и Cu в отличие от дифракционного анализа, который показал наличие только Ag в поверхностном слое. Сделано предположение, что данные типы монет выбеливались. Установлено, что монета с буквой «F» содержит больше серебра, чем монета с буквой «W». Показано, что исследования торцов старинных монет дают более достоверные результаты об их элементном и фазовом составех, чем проведенные в поверхностном слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. Спасский И. Г. Русская монетная система. СПб., 1962.
2. Монеты средневековья. Польша [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.munze.ru/mid/pol/pol3.html> (дата обращения: 17.05.2016).
3. Ваганов П. А. Физики дописывают историю. Л., 1984.
4. Гулецкий Д. В. Гниваньский клад начала второй четверти XV века // Банкаўскі веснік. 2016. № 1. С. 26–30 [Huletski D. V. Gnivan'skii klad nachala vtoroi chetverti XV veka. *Bankawski vesnik*. 2016. No. 1. P. 26–30 (in Russ.)].
5. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдсейна, Х. Яковица ; пер. В. И. Петрова. М., 1978.
6. Кеслер Я. Ордынский дефолт [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.newchrono.ru/frame1/Publ/k-default.html> (дата обращения: 26.01.2015).

Статья поступила в редколлегию 10.06.2016.
Received by editorial board 10.06.2016.