

УДК 904,54.02

СЕРЕБРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ОБОГАЩЕНИЕ СЕРЕБРОМ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БОСПОРСКИХ СТАТЕРОВ 253/254 г. н.э.: ДАННЫЕ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

© 2023 г. М. Г. Абрамзон^{a, b, *}, Ю. Ю. Ефимова^a, Н. В. Копцева^a,
Д. А. Горленко^a, И. А. Сапрыкина^b, Т. Н. Смекалова^c

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

^bИнститут археологии РАН, Москва, 117936 Россия

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

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

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхности двух групп боспорских статеров 253/254 г. н.э., отчеканенных от имени царей Рескупорида V и Фарсанза. Установлено, что для каждой группы применялась особая техника обогащения поверхности монет серебром. В чеканке Рескупорида V обедненное серебрение выполнялось сначала темперированием и окислением монетной заготовки с последующей обработкой ее органическими кислотами и проковкой. Серебряное покрытие на его монетах отсутствует. На статерах Фарсанза выявлено серебряное покрытие толщиной до 10 мкм. Впервые обнаруженные в поверхностном слое элементы хлор, кальций, натрий и магний позволяют предполагать использование для серебрения монет этого царя специальной пасты, компонентами которой могли быть хлориды серебра, натрия, аммония, ртути, гидротартрат калия и мел в качестве загустителя. Обе техники обогащения серебром поверхности монет применялись также в римском монетном деле второй половины III—начала IV в. н.э.

Ключевые слова: естественнонаучные методы в археологии, металлография, рентгеноспектральный микроанализ (ЕРМА), монетный сплав, обогащение серебром поверхности античных монет, Боспор, статеры.

DOI: 10.31857/S1028096023100023, **EDN:** TGDHYS

ВВЕДЕНИЕ

В 253/254 г. н.э. на Боспоре одновременно два царя, Рескупорид V и Фарсанз, чеканили статеры с датой НФ — 550 г. б.э. [1]. Однако характер их правления до сих пор оставался не ясен. Предполагалось, что они либо были соправителями, либо Фарсанз узурпировал власть на какое-то время [2]. При выяснении этого спорного вопроса политической истории Боспора III в. решающую роль играют естественно-научные методы в изучении археологического металла (в данном случае монетного сплава). Исследования металла статеров 253/254 г. н.э. из Керченских кладов 1964 и 1988 гг. и Фанагорийского клада 2011 г. проливают новый свет на технологию монетного производства Боспора [3]. Они позволяют считать, что в одном случае обогащалась серебром поверхность заготовок-кружков для монет, в другом — серебрились сами монеты после операции чеканки.

Целью настоящей статьи является исследование поверхности статеров Рескупорида V и Фарсанза 253/254 г. н.э. методами рентгеноспектрального микроанализа (ЕРМА) и металлографического анализа. Полученные данные демонстрируют использование разных технологий обогащения серебром поверхности монет для каждой группы статеров. Этот факт предполагает производство денег царями на разных монетных дворах, что в свою очередь ведет к историческому выводу: Рескупорид V и Фарсанз не являлись соправителями.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование выборки боспорских статеров 253/254 г. н.э. из Фанагорийского клада 2011 г. (всего 12 экземпляров) проводилось в ЦКП НИИ Наносталей при МГТУ им. Г.И. Носова. Для проведения микроанализа, определения толщины покрытия, а также наличия диффузионного слоя

на гуртах двух экземпляров были изготовлены поперечные шлифы по стандартной методике на линии пробоподготовки фирмы Buehler. Металлографический анализ проводился на стереомикроскопе MeijiTechno RZ-B и на оптическом микроскопе Zeiss Axio Observer 3 Materials с использованием системы компьютерного анализа изображений Thixomet PRO. Изображение микроструктуры с помощью цифровой камеры вводилось в компьютер и затем анализировалось с применением специализированных программ.

Микроструктура и поверхность монет исследовались также с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV во вторичных электронах.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу – энергодисперсионного спектрометра INCA Energy, который позволяет одновременно регистрировать рентгеновский спектр от всех элементов, присутствующих в анализируемом образце. Отметим, что этот неразрушающий метод давно и успешно применяется для исследования техники серебрения римских монет [4], синхронных исследуемым боспорским статерам. Качественный и количественный анализ проводился в режиме автоматической идентификации рентгеновских пиков элементов, находящихся в рассматриваемой области, путем набора спектра в точке, сканированием вдоль выбранной прямой линии или сканированием по площади выбранного участка на растровом изображении. Кроме того, проводилось картирование распределения элементов по поверхности монет.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 с использованием излучения хромового анода. Анализ осуществлялся в интервале углов 2θ от 50° до 130° . Режим съемки был непрерывным, со скоростью $1^\circ/\text{мин}$, фокусировка – по Брэггу–Брентано, фокус трубки – линейный. При съемке исследуемая плоскость образца (монеты) располагалась горизонтально, а изменение углов θ и 2θ осуществлялось за счет перемещения рентгеновской трубки и счетчика с равными угловыми скоростями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемая выборка включает две группы монет из Фанагорийского клада 2011 г.: шести статеров Рескупорида V (№ 523–528) и шести – Фарсанза (№ 2133–2138). Визуальный анализ статеров выявил, что поверхность монет Рескупорида V имеет характерный серебристый цвет и блеск. XRF-исследование монет данного клада показало, что количество серебра в металле статеров этого царя с 242/243 по 252/253 гг. н.э. снизилось с 60–40 до 20–15% [5]. В отличие от них статеры Фарсанза имеют темный цвет поверхности, на которой присутствуют отдельные локальные участки характерного серебристого цвета и участ-

ки с красновато-медным цветом и с оттенками зеленого цвета.

В локальных участках поверхности статеров Рескупорида V был выполнен рентгеноспектральный микроанализ (рис. 1а). Он выявил присутствие в рентгеновских спектрах пиков серебра, меди и кислорода. Наличие кислорода объясняется присутствием окислов меди на поверхности монет, образовавшихся в результате процесса коррозии во время их пребывания в культурном слое.

Исследование элементного состава поверхности статеров Фарсанза методом рентгеноспектрального микроанализа выявило существенное отличие их от монет Рескупорида V. В спектрах, полученных с различных участков поверхности монет Фарсанза, помимо пиков серебра, меди и кислорода присутствуют пики хлора, кальция, натрия и магния (рис. 1б). Присутствие хлора, кальция, магния и натрия в поверхностном слое статеров Фарсанза можно предположительно связать с технологией серебрения монет путем использования специальной пасты, в состав которой могли входить хлорид серебра, хлорид натрия, хлорид аммония, тартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. Как показали наши предыдущие исследования, та же техника серебрения применялась и для статеров Фофорса 285/286 г. н.э. [6]. Подобные пасты для серебрения монет предположительно использовались и в римском монетном деле второй половины III – начала IV в. н.э. Так, например, экспериментально доказана возможность использования пасты из серебра, ртути и соды для серебрения поверхности антонинианов после операции их чеканки [7].

При детальном анализе статеров на поверхности монет Фарсанза были обнаружены относительно гладкие “чешуйки” размером 100–1000 мкм и более (рис. 2а). Толщина “чешуек” составляет около 10 мкм, что хорошо видно на их краях при больших увеличениях (рис. 2б). Картирование элементов демонстрирует в “чешуйках” присутствие серебра и отсутствие меди (рис. 3).

Таким образом, “чешуйки” и их химический состав выступают доказательством наличия серебряного покрытия на статерах Фарсанза (табл. 1).

Для установления фазового состава поверхности статеров Рескупорида V и Фарсанза был проведен рентгеноструктурный анализ. На поверхности монет Рескупорида V выявлено наличие твердого раствора серебра в меди (1% Ag и 99% Cu), твердого раствора меди в серебре (97% Ag и 3% Cu) и закиси меди (Cu_2O).

На поверхности монет Фарсанза помимо твердых растворов и закиси меди был обнаружен хлорид серебра (AgCl), наличие которого подтверждает сделанное выше предположение о получении серебряного покрытия из специальных паст, в которых присутствовали хлорсодержащие компоненты.

Микроанализ поперечного шлифа, изготовленного с гурта статера Рескупорида V № 524, по-

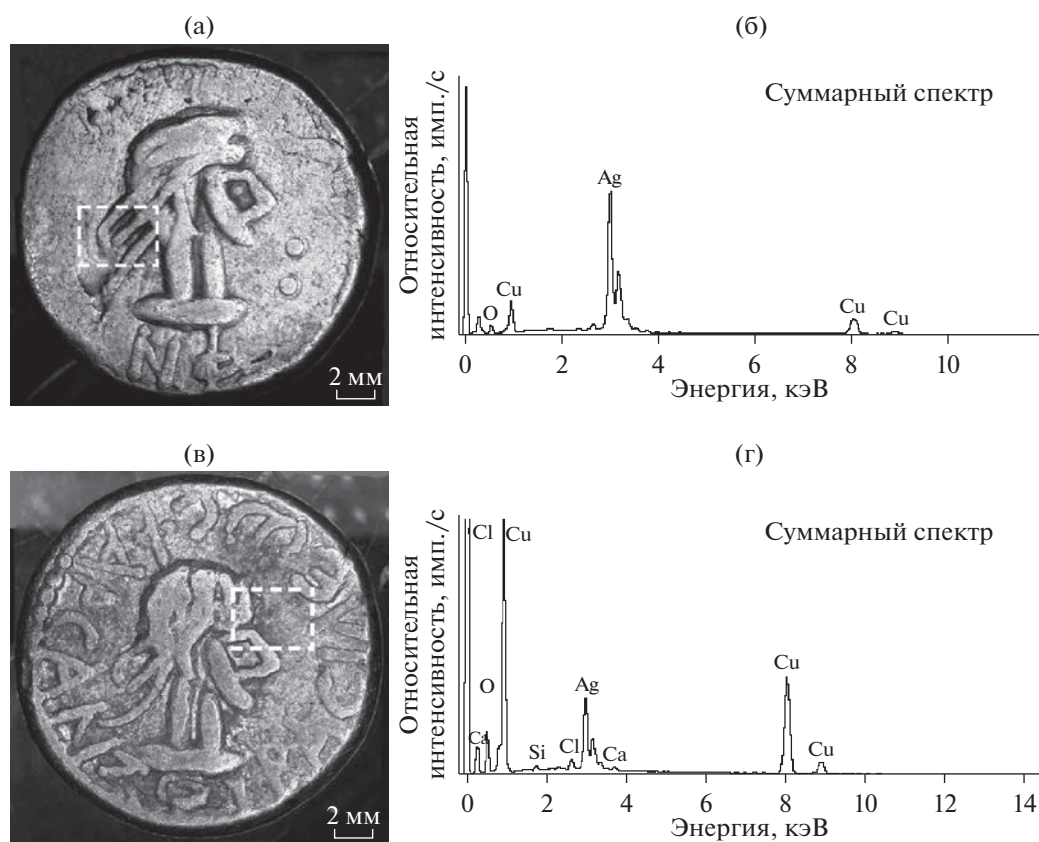


Рис. 1. Исследуемые участки поверхности статеров и их характеристические спектры: а, б – № 526 (Рескупорид V); в, г – № 2135 (Фарсанз).

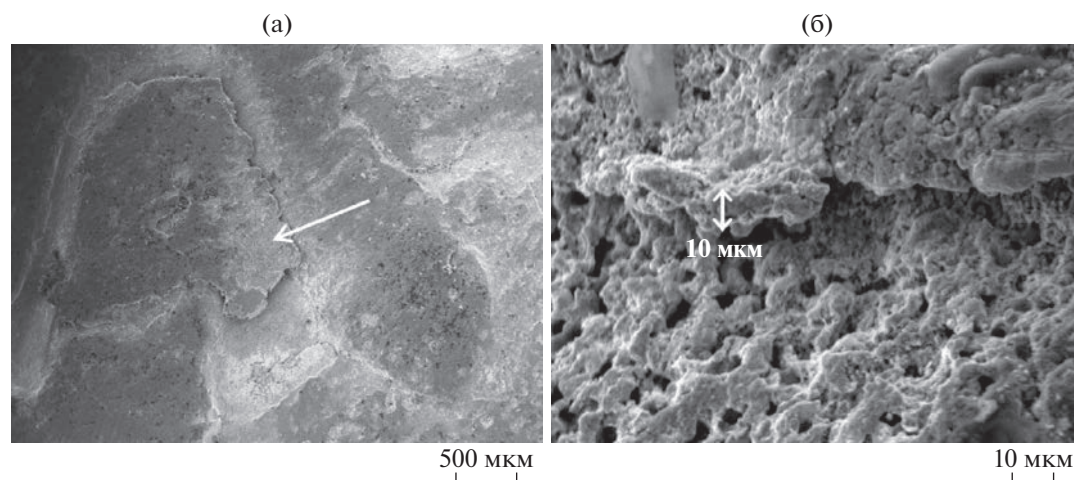


Рис. 2. Пример “чешуйки” покрытия на поверхности статера Фарсанза № 2136 (а) и демонстрация толщины “чешуйки” (б).

казал, что на поверхности монеты концентрируется слой серебра толщиной от 1.5 до 3 мкм. Но в участках высокого рельефа монеты толщина этого слоя увеличивается до 15–30 мкм (рис. 4а).

Результаты картирования свидетельствуют о концентрации в поверхностном слое монеты чистого серебра, под которым располагаются участки, содержащие только чистую медь (рис. 5а).

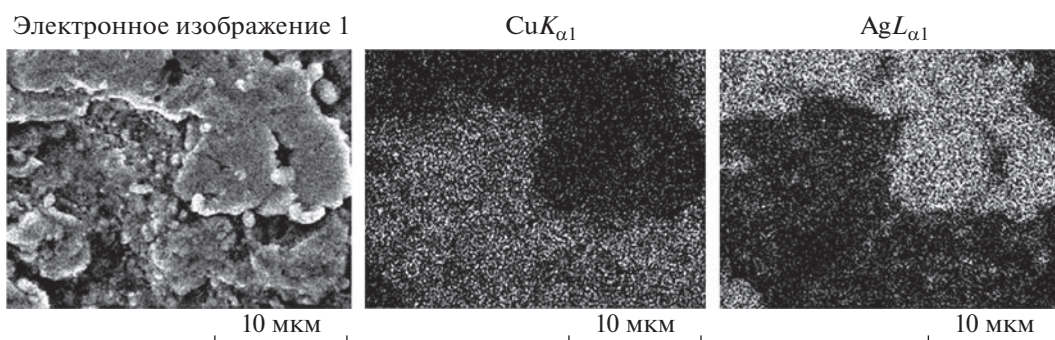


Рис. 3. Карта распределения меди и серебра по поверхности исследуемого участка статера Фарсанза № 2134 с “чешуйками”.

Детальный анализ микроструктуры поперечного шлифа также показал, что на поверхности монеты наблюдается плотный слой богатый серебром, а под ним находится достаточно рыхлый слой, обогащенный медью (рис. 4б). Полученные результаты безусловно объясняются особенностями технологии изготовления монетной заготовки, при которой серебром обогащалась поверхность кружка-бланка, а медь выводилась с его поверхности в результате процесса рафинирования. Фотографии микроструктуры поверхности (рис. 4б) хорошо согласуются с нашим экспериментальным исследованием процесса обогащения серебром поверхности заготовки из медно-серебряного сплава с низким содержанием серебра (около 14%) [8]. Подобная структура монетного сплава выявлена и при исследовании галло-римских статеров [9].

Результаты проведенных ранее аналогичных экспериментальных исследований римских монет с обогащенной серебром поверхностью, изготовленных из медно-серебряного сплава, позволяют считать, что технология их производства включала пять последовательных стадий: 1) от-

ливка заготовки из сплава Ag–Cu; 2) нагрев бланка на воздухе с образованием слоя оксидов меди; 3) кислотное травление заготовки для удаления оксидов меди и выявления серебряной фазы; 4) проковка заготовки для распространения серебряной фазы в боковом направлении; 5) чеканка на кружке [10, 11]. Другие исследования поверхности римских монет III в. н.э. (ED–XRF), подкрепленные экспериментально, привели к аналогичным выводам, что: 1) обедненное серебрение было обычной практикой в римском монетном деле и выполнялось сначала темперированием и окислением монетной заготовки (бланка), затем обработкой его органическими кислотами, такими как уксусная или винная кислота, с добавлением соли или без нее, перед нанесением удара; 2) толщина этого истощенного слоя, вероятно, находится в диапазоне от 20 до 30 мкм, который изнашивается при циркуляции монеты в среднем примерно за 50–80 лет [12]. При этом экспериментально было доказано, что ключевым технологическим приемом для плакировки античных монет и археологических артефактов (статуй и т.д.) выступало амальгамирование путем погружения монеты в расплавленный состав [13, 14].

Таблица 1. Результаты количественного ЕРМА поверхности статеров

№ монеты	Содержание элементов, %							
	Cu	Ag	O	Cl	Ca	Na	Mg	Прочие элементы
523	18.21	71.4	10.22	—	—	—	—	—
524	38.4	49.9	11.7	—	—	—	—	—
525	30.31	62.47	7.22	—	—	—	—	—
526	11.55	82.09	6.36	—	—	—	—	—
527	36.40	53.61	9.99	—	—	—	—	—
528	50.25	41.23	8.52	—	—	—	—	—
2133	54.96	22.91	4.63	0.93	2.15	13.93	—	0.49
2134	36.30	32.73	11.65	0.82	1.31	16.61	—	0.58
2135	65.14	22.62	9.11	0.87	1.05	—	0.21	1.00
2136	42.00	38.67	16.59	1.52	0.81	—	0.26	0.17
2137	54.11	30.00	5.19	1.10	—	8.12	—	1.48
2138	52.78	33.11	9.43	1.33	3.10	—	0.25	—

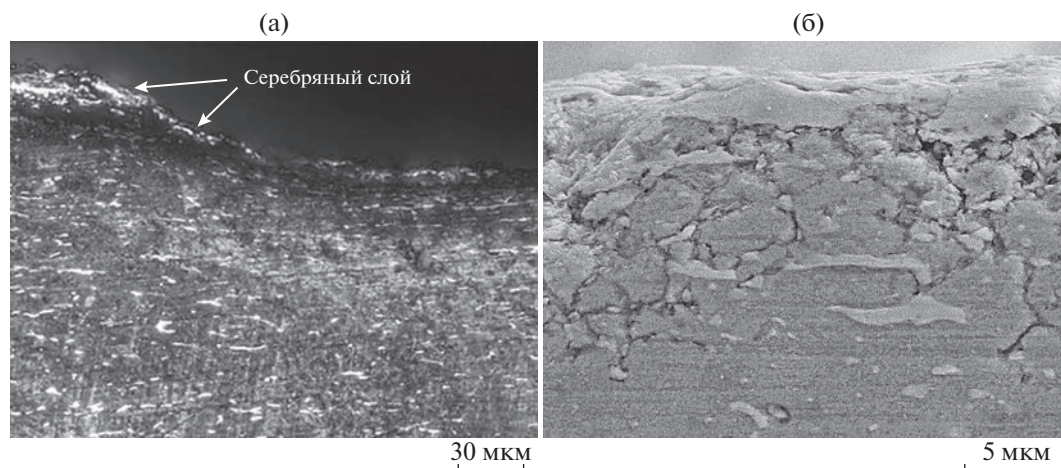


Рис. 4. Микроструктура поверхностных участков поперечного шлифа, изготовленного на гурте статера Рескупорида V № 524: а – световая микроскопия. Увеличение $\times 500$; б – электронная микроскопия. Увеличение $\times 5000$.

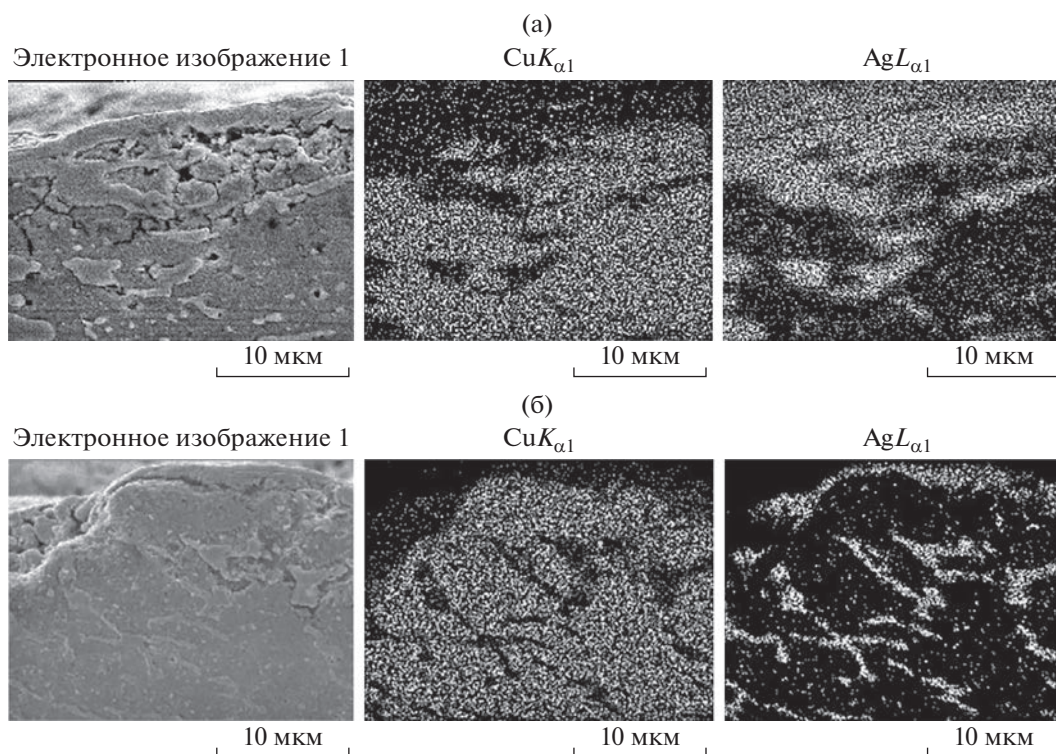


Рис. 5. Карты распределения меди и серебра в поверхностных участках поперечного сечения гуртов статеров Рескупорида V № 524 (а) и Фарсанза № 2136 (б).

Полученные данные позволяют говорить, что для обогащения серебром поверхности кружков-заготовок для статеров Рескупорида V и синхронных римских монет применялась одна и та же технология, описанная выше.

Микроанализ поперечного шлифа на гурте статера Фарсанза № 2136 выявил наличие на поверхности монеты серебряного покрытия толщи-

ной около 5–15 мкм (рис. 6). То же подтверждают и результаты картирования элементов (рис. 5б). Под серебряным слоем располагается достаточно плотная основа монетного сплава, которая в отличие от основы статера Рескупорида V содержит практически чистую медь (рис. 6).

Результаты ЕРМА, проведенного методом набора спектра по площади на участках в центре се-

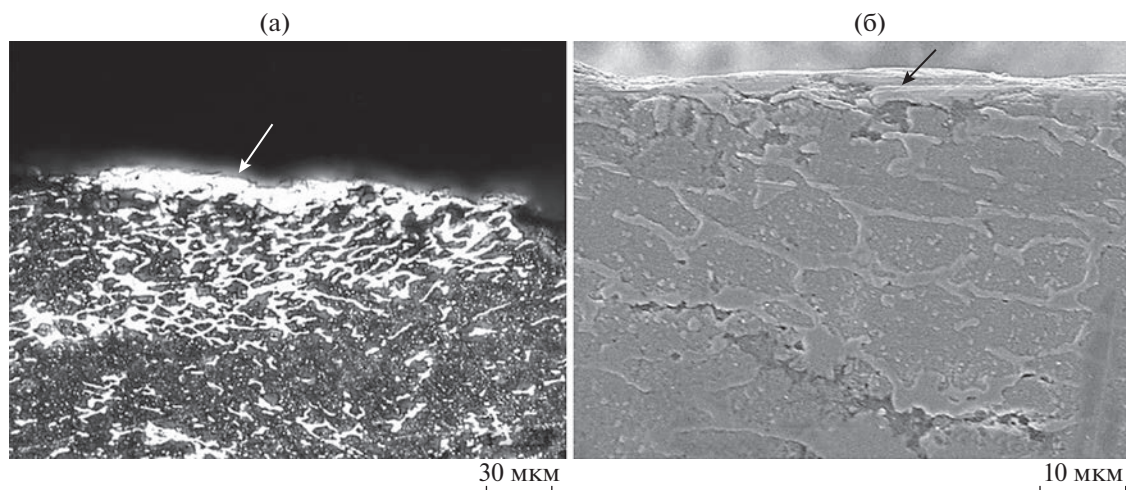


Рис. 6. М.Г. Микроструктура поверхностных участков поперечного шлифа на гурте статера Фарсанза № 2136.

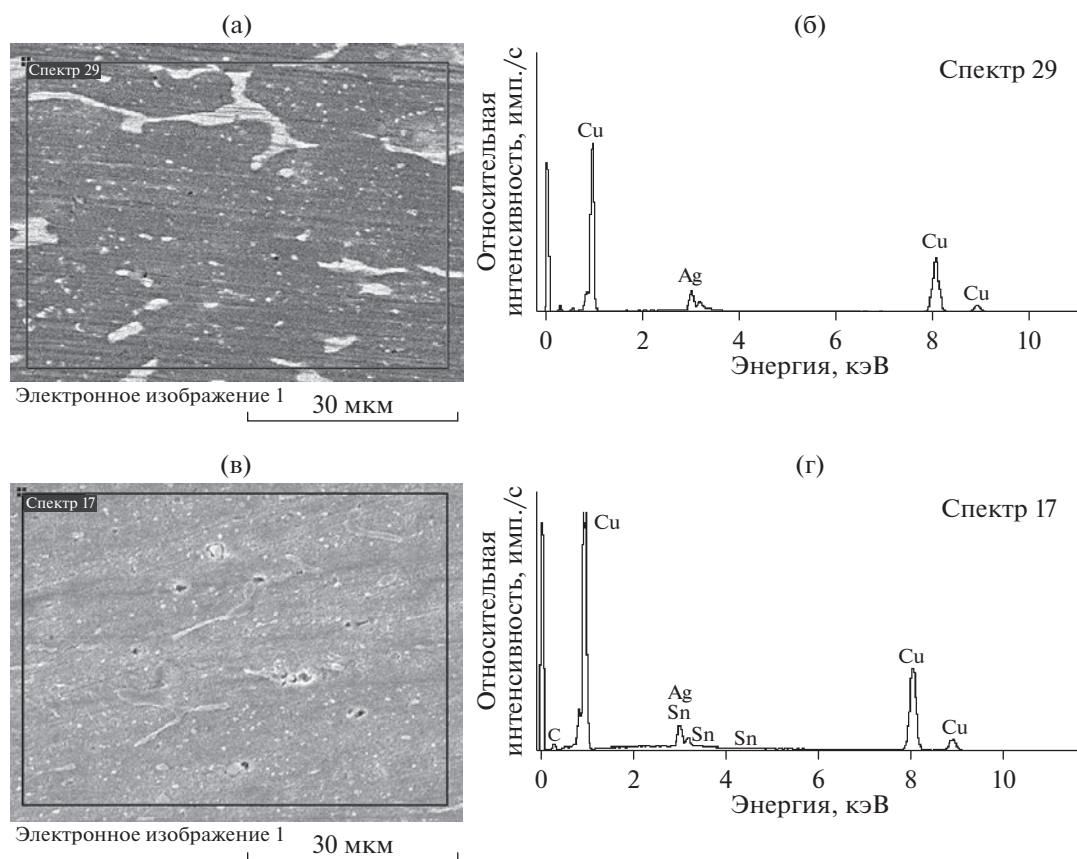


Рис. 7. Электронные изображения центральных участков поперечных шлифов на гуртах статеров и характеристические спектры с исследуемых участков: а, б – № 524 (Рескупорид V), в, г – № 2136 (Фарсанз).

чения статера Рескупорида V № 524 (рис. 7а), показывают, что он изготовлен из сплава Cu–Ag с содержанием 10–17% Ag. Статер Фарсанза № 2136 изготовлен из сплава Cu–Ag с содержанием до 10% Ag с добавлением олова (<1%) (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа полученных результатов металлографического и микрорентгеноспектрального исследований статеров можно сделать следующие выводы:

— для изготовления статов Рескупорида V 253/254 г. н.э. применялся медно-серебряный сплав, включающий до 17% Ag, а повышенное содержание драгоценного металла на поверхности монет достигалось описанным выше методом рафинирования заготовки-бланка до операции чеканки;

— для изготовления статов Фарсанза 253/254 г. н.э. использовался сплав меди с серебром и оловом, содержащий до 10% Ag и около 1% Sn. На поверхности монет выявлено серебряное покрытие толщиной до 10 мкм, которое было получено, по-видимому, методом нанесения из специальных паст;

— применение разных технологий серебрения статов Рескупорида V и Фарсанза, скорее всего, свидетельствует о чеканке их монет на разных монетных дворах или, по крайней мере, не одновременно, если речь идет об едином дворе. Следовательно, Рескупорид V и Фарсанз не являлись соправителями, и последний, очевидно, на непродолжительный срок (менее года) узурпировал власть на Боспоре в 253/254 г. н.э.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке РНФ в рамках проекта № 22-28-00057.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохин В.А. Античные монеты Северного Причерноморья. Каталог. Киев: Изд. дом Стилос, 2011. № 2059–2061, 2089.
2. Смекалова Т.Н., Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Антипенко А.В., Лобода А.Ю., Быковская Н.В., Гунчина О.В. // МАИЭТ. 2019. Вып. XXIV. С. 387.
3. Абрамзон М.Г., Ефимова Ю.Ю., Концева Н.В., Сапрыкина И.А., Смекалова Т.Н. Последнее серебро Боспора: мультианалитический подход к исследованию боспорской серебряной чеканки III в. н.э. Серия: Археометрия Причерноморья. Москва: Ин-т археологии РАН, 2021. Вып. 4. С. 44.
4. Kraft G., Flege S., Reiff F., Ortner H.M., Ensinger W. // Microchim Acta. 2006. № 155. P. 179.
5. Абрамзон М.Г., Гунчина О.Л. // ПИФК. 2016. № 4. С. 280.
6. Abramzon M.G., Baryshnikov M.P., Efimova Yu.Yu., Koptseva N.V., Saprykina I.A., Smekalova T.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 3. P. 529.
7. Webb P.H. The Roman Imperial Coinage. V. V. 1: Valerian to the Interregnum. London, 1972. P. 8.
8. 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). Москва: Ин-т археологии РАН, 2017. С. 489.
9. Deraisme A., Beck L., Pilon F., Barrandon J.-N. // Archaeometry. 2006. № 48.3. P. 474.
10. Cope L. // Methods of Chemical and Metallurgical Investigations of Ancient Coinage: A Symposium Held by the Royal Numismatic Society at Burlington House, London, on 9–11 December 1970, RNS Special Publication № 8 / Ed. Hall E.T., Metcalf D.M., Royal Numismatic Society, London: Google Scholar, 1972. P. 267.
11. Beck L., Bosonnet S., Révillion S., Eliot D., Pilon F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. № 226. P. 158.
12. Zwicky-Sobczyk C.N., Stern W.B. // Archaeometry. 1997. № 39.2. P. 404.
13. La Niece S. // The Antiquaries Journal. 1990. № 70.1. P. 102.
14. Vlachou C., McDonnell J.G., Janaway R.C. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 712. P. 119.2.1.

Detection of Surface-Silvering and Near-Surface Silver Enrichment on AD 253/254 Bosphoran Staters by Electron Probe Micro-Analysis

M. G. Abramzon^{1, 2, *}, Yu. Yu. Efimova¹, N. V. Koptseva¹, D. A. Gorlenko¹,
I. A. Saprykina², T. N. Smekalova³

¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 455000 Russia

²Institute of Archaeology, Moscow, 117036 Russia

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

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

The article deals with the results of the EPMA investigation of surface of two groups of AD 253/254 Bosphoran staters minted in the names of Rhescuporis V and Pharsanzes. It was found that a special silvering technique was used for each group. In the Phescuporis V's coin production, depletion-silvering was executed by first tempering and oxidizing the flan, then attacking it with organic acids before striking. No silver coating was revealed on his coins. Meanwhile Pharsanzes staters have a silver coating with a thickness of up to 10 μm. The elements chlorine, calcium, sodium and magnesium that were first revealed in the surface layer suggest the use of a special paste for silvering the coins of this king. Its components could be chlorides of silver, sodium, ammonium, mercury, potassium hydrogen tartrate and chalk as a thickener. Both techniques for silver surface enrichment of coins were common practice in the Roman coinage from the late third to beginning of the fourth century AD.

Keywords: natural science methods in archaeology, metallography, EPMA, coin alloy, surface-silvering of ancient coins, Bosphorus, staters.