

Катерина ПІРКОВІЧ

ІДЕНТИФІКАЦІЯ АНТИКВАРНИХ ЮВЕЛІРНИХ ПРЕДМЕТІВ ЗІ СРІБЛА ЗА МІКРОСТРУКТУРОЮ

Наведено результати досліджень мікроструктури ювелірних предметів зі срібла різних хронологічних періодів. Експериментально підтверджено неоднорідність структури антикварного сплаву. Доведено важливість дослідження мікроструктури та хімічного складу для ідентифікації антикварних ювелірних предметів зі срібла.

Ключові слова: антикварні ювелірні предмети, мікроструктура, хімічний склад, домішки, ідентифікація.

© Катерина Пірковіч, 2015

Пиркович Е. Идентификация антикварных ювелирных предметов из серебра по микроструктуре. Приведены результаты исследований микроструктуры ювелирных предметов из серебра разных хронологических периодов. Экспериментально подтверждена неоднородность структуры антикварного сплава. Доказана важность исследования микроструктуры и химического состава для идентификации антикварных ювелирных предметов из серебра.

Ключевые слова: антикварные ювелирные предметы, микроструктура, химический состав, примеси, идентификация.

Постановка проблеми. Висока вартість предметів зі срібла, зокрема художніх та антикварних, обумовлює підвищення ролі ідентифікації в будь-якій оціночній діяльності, насамперед товарознавчій експертизі. Потреба в експертних послугах щодо ідентифікації таких виробів пов'язана перш за все з вирішенням питань щодо їх справжності та вартості. Останніми роками на антикварному ринку України спостерігається зростання кількості антикварних ювелірних предметів зі срібла різних за складністю, художнім оздобленням, стилем, а також фальсифікованих. Микроструктура є важливим показником ідентифікації, що характеризує термін і умови зберігання ювелірного предмета зі срібла, а отже – час його виготовлення. Растрова електронна мікроскопія при великих збільшеннях займає провідне місце в дослідженні ювелірних виробів.

Мінералогічна природа археологічного золота України, в тому числі скіфського періоду, досліджується в роботі українських учених В. М. Квасниці, І. К. Латиша [1]. Аналітичні дослідження ознак автентичності, зокрема микроструктури, старовинних золотих і бронзових пам'яток культури проведені Т. М. Артюх [2]. Деякі аспекти ювелірно-матеріалознавчої експертизи предметів сервірування столу з дорогоцінних металів розглянуто в роботі Т. М. Артюх, К. А. Торопкової [3]. Проведені дослідження микроструктури, хімічного складу антикварних ювелірних предметів стосувалися переважно виробів із золота. А от микроструктура ювелірних виробів зі срібла різних хронологічних періодів досліджена недостатньо.

Мета статті – визначення микроструктури та хімічного складу антикварних ювелірних предметів зі срібла.

Матеріали та методи. Об'єкти дослідження – ювелірні предмети зі срібла різних хронологічних періодів: предмети побуту зі срібла скіфського періоду (VII ст. до н. е. – III ст. н. е.), предмети сервірування столу епохи бароко (початок XVI ст. – кінець XVIII ст.), сучасні предмети сервірування столу зі срібла.

Визначення микроструктури ювелірних предметів зі срібла проведено на растровому електронному мікроскопі BS-340, який укомплектований цифровою системою аналізу зображення з високою роздільною здатністю і дає змогу отримати якісні дані від поверхні зразка при збільшеннях у діапазоні від 10 до 2×10^5 . Для дослідження підготовлено шліфи (розміром 5×5 мм), поверхневий шар яких було від-

шліфовано. Шліфи закріплено на підкладці за допомогою графітового клею. Досліджувана область опромінюється тонко сфокусованим електронним пучком, і при взаємодії з поверхнею зразка виникають типи сигналів: вторинні електрони, оже-електрони, характеристичне рентгєнівське випромінювання та фотони різноманітних енергій. Об'ємність зображення виникає завдяки великій глибині фокусу растрового електронного мікроскопу (на відміну від оптичного), а також ефекту відтінення рельєфу поверхні вторинними електронами. Зображення з використанням відбитих електронів несе інформацію про фазовий склад зразка [4].

Визначення хімічного складу ювелірних предметів зі срібла здійснено на енергетичному аналізаторі рентгєнівських спектрів *Link-860*. Особливістю рентгєнівського мікроаналізу є можливість визначення якісного і кількісного вмісту елементів у локальних (діаметр декілька мікромєтрів) областях зразка, які мають особливу наукову значущість. Другою особливістю є аналіз енергетичним детектором рентгєнівського випромінювання легких елементів (В, С, N, О) за короткий проміжок часу (50–100 с). Для кількісного аналізу використано програму *ZAF4/FLS*.

Результати дослідження. При дослідженні отримано растрово-мікроскопічні зображення сарматської склянки I ст. до н. е., виготовленої куванням, кувля кінця XVII ст., отриманого литтям, кавової ложки 2004 р. ПАТ "Київський ювелірний завод" ("КЮЗ"), виготовленої штампуванням. Сарматська склянка і куволь зберігаються в Музеї історичних коштовностей України, кавова ложка 2004 р. ПАТ "КЮЗ" – із приватної колекції.

Діаграма стану системи мідь – срібло є простою евтектичною діаграмою з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Сплави срібло – мідь із вмістом міді від 6 до 97 % утворюють суміш двох твердих розчинів.

На *рис. 1* наведено растрово-мікроскопічне зображення поверхні (косий шліф) фрагменту склянки зі срібла I ст. до н. е. (збільшення 800[×]). На шліфованій ділянці (область 2) спостерігаються виділення домішкової фази, яка на вихідній поверхні (область 1) проявляється у вигляді раковин. Мікроструктура того самого предмета (*рис. 2*), але зі збільшенням 4000[×] показує присутність між окремими частинками домішкової фази прошарків (товщина більше 0.2 мкм) матеріалу матриці.

Рис. 1–3 свідчать про неоднорідність структури антикварного сплаву, що зумовлено недосконалістю технології виготовлення ювелірних предметів до XIX ст. і значним терміном зберігання в агресивному середовищі (від 300 до 2000 рр.). Це говорить про те, що чим старший вік виробу, тим неоднорідніша його структура. Ідентифікаційною ознакою часу створення виробу також є розмір зерен металу. Швидко охолоджений і механічно оброблений він має дрібніші зерна, ніж литий і повільно охолоджений. Чим швидше метал холоне, тим більше

виникає центрів кристалізації і тим дрібніші кристаліти (зерна) [5]. Сучасні вироби мають дрібнішу структуру порівняно з антикварними, що й підтверджують отримані зображення (рис. 4).

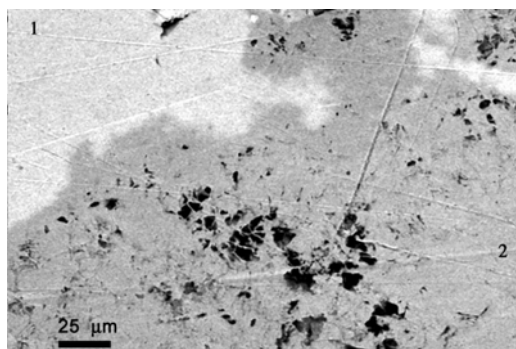


Рис. 1. Мікроструктура фрагменту склянки зі срібла I ст. до н. е. (збільшення 800[×])

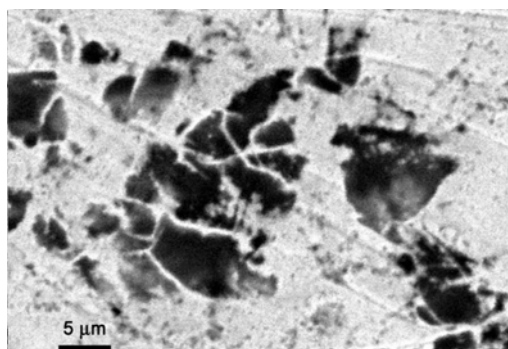


Рис. 2. Мікроструктура фрагменту склянки зі срібла I ст. до н. е. (збільшення 4000[×])

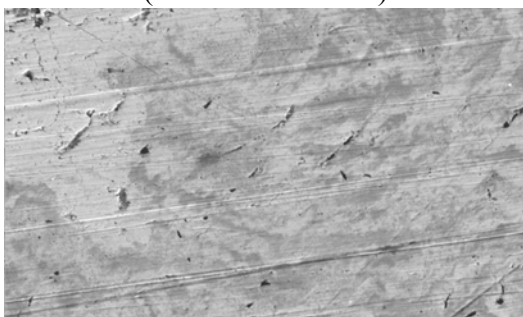


Рис. 3. Мікроструктура фрагменту кухля зі срібла кінця XVII ст. (збільшення 1000[×])

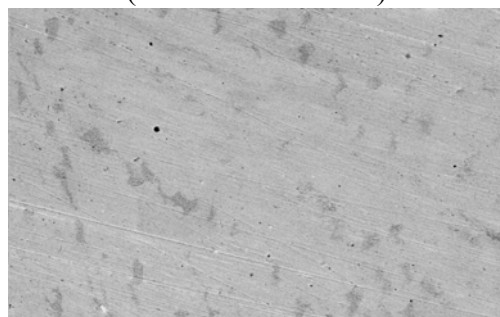


Рис. 4. Мікроструктура фрагменту кавової ложки зі срібла 2004 р. (збільшення 1000[×])

Отже, мікроструктура срібних сплавів є важливою ознакою для їх ідентифікації. Для цього проведено також аналіз хімічного складу методом рентгенівського мікроаналізу (таблиця), який виявив легкі елементи Ca, P, Cl у сплаві зі срібла I ст. до н. е. (фрагмент склянки з Музею історичних коштовностей України).

**Вміст срібного сплаву в різних ділянках видимих фаз
(фрагмент склянки I ст. до н. е.)**

Атомний номер	Хімічний елемент	Концентрація, %		
		в основній фазі	у фазі домішок	на межі основної та домішкової фази
47	Ag	98.832	28.984	90.230
79	Au	0.396	1.694	0.958
29	Cu	0.313	3.447	0.824
15	P	0.000	20.691	2.251
17	Cl	0.000	0.109	0.000
20	Ca	0.077	44.450	5.619
27	Co	0.021	0.064	0.000
50	Sn	0.369	0.563	0.145

Зображення фрагменту склянки I ст. до н. е. під дією сумарного випромінювання $\text{CaK}_\alpha + \text{PK}_\alpha$ (рис. 5) вказує на наявність кальцію та фосфору як основних компонентів фази домішок, що й підтверджує хімічний аналіз.

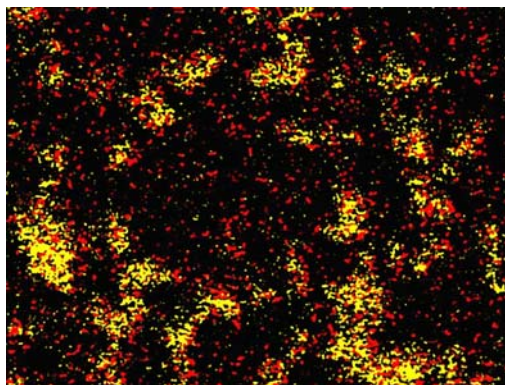


Рис. 5. Зображення шліфованої поверхні фрагменту склянки зі срібла I ст. до н. е.

Присутність таких домішок та їх залягання на межі зерен основної матриці (Ag – Cu) свідчить про наявність шлаків від вхідної сировини, які є ознаками недостатнього її афінажу, що й підтверджує давність сплаву.

Сучасні ювелірні вироби вмщують переважно інші хімічні елементи-домішки: Fe, Pb, Zn, Ni, Ti, Sb, Bi, Si, B, O. Здебільшого вони є модифікуючими домішками і не тільки для легування ювелірних сплавів.

Висновки. Дослідження мікроструктури ювелірних предметів зі срібла різних хронологічних періодів показали її неоднорідність, зокрема в антикварних виробах. Наявність крупніших зерен порівняно з сучасними виробами свідчить про повільне охолодження металу під час виробництва. Легкі домішки в срібних сплавах I ст. до н. е. свідчать про відмінні ознаки в технології виготовлення, використання іншої сировини, в тому числі менш інтенсивний її афінаж, і значний термін зберігання, що підтверджує давність сплаву.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Квасниця В. М. Самородне золото України / В. М. Квасниця, І. К. Латиш. — К. : АртЕк, 1996. — 152 с.
2. Артюх Т. М. Теоретико-методологічні засади товарознавчої експертизи ювелірних коштовностей : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 05.19.08 "Товарознавство промислових товарів" / Т. М. Артюх ; Київ. нац. торг.-екон. ун-т. — К., 2006. — 35 с.
3. Артюх Т. М. Деякі аспекти ювелірно-матеріалознавчої експертизи предметів сервірування столу з дорогоцінних металів / Т. М. Артюх, К. А. Торопкова // Вісн. ДонДУЕТ. — 2004. — № 1 (21). — С. 24—30. — Серія "Технічні науки".

4. Архіпова Т. Ф. Прикладне матеріалознавство : навч. посіб. / Т. Ф. Архіпова, А. Ю. Осадчук. — Вінниця : ВНТУ, 2013. — 60 с.
5. Флеров А. В. Материаловедение и технология художественной обработки металлов / А. В. Флеров. — М. : Высш. шк., 1981. — 288 с.

Стаття надійшла до редакції 20.04.2015.

Pirkovich K. Identification of antique silver jewelries by microstructure.

Background. The high cost of silver jewelries, including art and antiques, causes increasing role in the identification of any assessment activities, primarily commodity expertise. An important identification indicator characterizing time of creation of silver items is microstructure.

The aim of the article is to define the microstructure and chemical composition of antique silver jewelries.

Material and methods. Objects of the research were silver jewelries made in different chronological periods. Determination of the microstructure of silver jewelry items was carried on scanning electron microscope. The study of the chemical composition of antique silver jewelries was made by X-ray microanalysis.

Results. The obtained images of Sarmatian glass of I century BC, the cup of the end of XVII century, coffee spoon production in 2004 indicate differences in the microstructure of silver alloys, which is an important feature for their identification. Along with this the study sample was analyzed by chemical composition by X-ray microanalysis, which revealed light elements Ca, P, Cl in the alloy of silver of I century BC. Modern jewelries contain mostly other chemical admixture elements: Fe, Pb, Sb, Bi, O. For the most part they are modifying.

Conclusion. Research of microstructure of silver jewelries of various chronological periods has shown its heterogeneity, particularly in antiques. The presence of larger grains compared to modern products indicates slow cooling during production. The presence in silver alloys of I century BC light admixtures shows the hallmarks of a manufacturing technology, the use of other raw materials.

Keywords: antique jewelries, microstructure, chemical composition, admixtures, identification.

REFERENCES

1. Kvasnycja V. M. Samorodne zoloto Ukrai'ny / V. M. Kvasnycja, I. K. Latysh. — K. : ArtEk, 1996. — 152 s.
2. Artjuh T. M. Teoretyko-metodologichni zasady tovaroznavchoi' ekspertyzy juvelirnyh koshtovnostej : avtoref. dys. na zdobuttja nauk. stupenja dokt. tehn. nauk : spec. 05.19.08 "Tovarovnavstvo promyslovyh tovariv" / T. M. Artjuh ; Kyi'v. nac. torg.-ekon. un-t. — K., 2006. — 35 s.
3. Artjuh T. M. Dejaki aspekty juvelirno-materialoznavchoi' ekspertyzy predmetiv serviruvannja stolu z dorogocinnyh metaliv / T. M. Artjuh, K. A. Toropkova // Visn. DonDUET. — 2004. — № 1 (21). — S. 24—30. — Serija "Tehnichni nauky".
4. Arhipova T. F. Prykladne materialoznavstvo : navch. posib. / T. F. Arhipova, A. Ju. Osadchuk. — Vinnycja : VNTU, 2013. — 60 s.
5. Flerov A. V. Materialovedenie i tehnologija hudozhestvennoj obrabotki metallov / A. V. Flerov. — M. : Vyssh. shk., 1981. — 288 s.