

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В СОСТАВЕ СПЛАВА ГОСУДАРСТВЕННЫХ РОССИЙСКИХ ЗОЛОТЫХ МОНЕТ КОНЦА XIX – НАЧАЛА XX ВЕКОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.

au64@bk.ru

Золотые Российские монеты конца XIX - начала XX веков всегда были объектом повышенного внимания и спроса как для нумизматов, так и простых любителей старины. Не чужды этой теме и инвесторы, привлеченные доступностью и высокой ликвидностью монет этого периода.

Многочисленные исследования, посвященные данным монетам, до сих пор не смогли дать ответы на многие вопросы, в т.ч. времени выпуска больших тиражей 10 и 5 рублевых монет с использованием различных штемпелей. Если с выпуском тиража 10 рублей 1911 г. и 5 рублей 1898 г. в 1925-26 г.г. есть некоторая ясность, то по монетам 10 рублей 1898, 1899, 1901, 1904 г.г. (3 л.ш. по А.Ф. Каюмову, портрет малая голова, лампочка т. н. «итальянец»), 5 рублей 1897 - 99 г.г. (6 л.ш., портрет большая голова) и некоторым другим нет единого мнения. Определенную проблему для собирателей создают многочисленные подделки. Из них встречаются и такие, что не поддаются точному визуальному определению. Изучение монетного сплава физико-химическими методами может дать некоторую подсказку и оказать помощь как в комплексном нумизматическом исследовании, так и в определении подлинности конкретной монеты.

Начиная с 1886 года российские золотые монеты чеканились из золото-медного сплава 900 пробы (золото - 90%, медь - 10%). Этот сплав обладает оптимальными свойствами для изготовления монет - большей твердостью по сравнению с золотом 986 и 917 проб, температурой плавления ниже 950°C, хорошо поддается механической обработке, химически стоек к большинству реагентов. Единственный, и к сожалению неустраняемый, недостаток - слабая устойчивость к истиранию.

Таблица 1.

Основные характеристики и параметры Государственных Российских золотых монет [1].

Номинал монеты	Лигатурный вес, ремедиум	Макс., мин. вес, г (нов.)	Проба	Содержание чистого золота	Предельный вес полновесных	Диаметр
15 рублей	3 з. 2,4 д. 12,9038± 0,0168 г	12,9206 12,8870	900±1	2 з. 69,36 д. 11,6135 г	3 з. 1д. 12,8417 г	96 точек 24,384 мм
10 рублей	2 з. 1,6 д. 8,6025± 0,0172 г	8,6197 8,5853	900±1	1 з. 78,24 д. 7,7423 г	2 з. 0,6 д. 8,5581 г	89 точек 22,606 мм
7руб.50коп.	1 з. 49,2 д. 6,4519± 0,0129 г	6,5548 6,5290	900±1	1 з. 34,68 д. 5,8068 г	1 з. 48 д 6,3986 г	84 точки 21,366 мм
5 рублей	1 з. 0,8 д. 4,3013± 0,0129 г	4,3142 4,2884	900±1	87,12 д. 3,8712 г	1 з. 4,2657 г	72 точки 18,288 мм

Аналогичные требования к пробе и другим параметрам золотых монет содержатся в Правилах о монетной системе, утвержденных 17 декабря 1885 года [2].

В середине 70-х годов XIX века повсеместно началось применение электролитического рафинирования меди, позволяющего довести чистоту металла до 99,90-

99,99% , тогда как штыковая медь, применяемая ранее, по разным источникам имела чистоту 99,0-99,5%.

Аффинаж золота в Российской Империи производился на Санкт-Петербургском монетном дворе. В 1922-23 г.г. производство переместили в Московскую плавильно-аффинажную лабораторию НКФ СССР, на базе которой в 1926 г. был образован завод цветных металлов. В рассматриваемый период времени аффинаж золота осуществлялся следующими способами [3]:

1. Кислотные (мокрые) способы аффинажа, позволяющие достичь 998-999 пробы золота. Недостатками этого метода являются относительная дороговизна процесса, громоздкость оборудования. Основная примесь в аффинированном золоте — серебро и очень незначительные количества металлов платиновой группы (МПП) и др. металлов в следовых количествах.
2. Хлорный процесс Миллера с 1887 г. в Австралии, в дальнейшем с усовершенствованием в Канаде, ЮАР и СССР. Характеризуется чистотой получаемого золота 994-998 пробы, значительной потерей золота, серебра и МПП вследствие летучести хлоридов этих металлов. В примесях к золоту остаются серебро и МПП.
3. Электролитический аффинаж золота, предложенный в 1874 году Вольвилем и усовершенствованный в 1908 году. Чистота получаемого золота достигает 999,5-999,9 пробы, по экономическим и другим показателям превосходит все вышеописанные способы.

Таким образом, золото, аффинированное любым указанным способом, превосходно подходит для целей чеканки монет, а изменяемый диапазон концентрации примесей позволяет сделать попытку определения временного диапазона производства монетной продукции. В другом случае, если для изготовления монет 900 пробы использовалось золото, аналогичное по химическому составу современным маркам ЗлА-1, ЗлА-1П [4], Зл999,9м [5] и медь марок М00, М00б [6] такая попытка была бы абсолютно невозможной.

Применяемые в настоящее время стандартные методы количественного определения примесей - атомно-эмиссионный анализ [7], атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой [8], атомно-абсорбционный анализ [9] подразумевают растворение навесок исследуемого образца. Пробирный метод определения содержания золота и серебра в золото-серебряно-медных, золото-медных, золото-серебряных сплавах [10] основан на коллектировании золота и серебра свинцом с последующим купелированием (окислительным плавлением свинца) и развариванием получившегося золото-серебряного королька в азотной кислоте.

Выбор рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для определения примесей в сплаве обусловлен неразрушаемостью объекта исследования. В Гохране России утвержден и введен в действие метод [11], который с небольшими изменениями и дополнениями (в методике определяется массовая доля металла от 1% до 99% и оценены показатели точности для массовой доли золота от 65 до 98%, серебра от 1% до 16%), можно применить для количественного анализа золота и серебра в наших образцах, но для этого нам пришлось бы, как минимум, удалить поверхностный слой образцов, обогащенный золотом и серебром, или использовать только «обмылки» монет. Необходимость использования приборов, указанных в методике, или их аналогов переводят выполнение этой задачи в разряд теоретических на данный момент.

Интересна работа по изучению сплава Российских золотых монет [12], в которой несмотря на некоторые методологические ошибки и, по признанию автора, не совсем корректные результаты при прямом переводе интенсивности сигналов в проценты концентрации отдельных элементов сделаны правильные выводы, установлена возможность определения подлинности монет и определения временного интервала изготовления. Вместе с тем, предположения и заключения в части наличия в сплаве и изменения количества Fe и Ni в различных образцах достаточно спорные, т. к. обработка образцов монет перед РФА

проводилась с использованием этилового спирта. С помощью спирта можно прекрасно проводить очистку от загрязнения, обезжиривание образцов, использовать в ином качестве после завершения экспериментов, но невозможно удалить с поверхности частицы Fe и его сплавов. Эти частицы обязательно остаются на поверхности исследуемого металла при механической обработке и в процессе чеканки монет. Если инородные частицы металла, попавшие на поверхность слитка при выливании в изложницы, прокате полос, вырубке кружков, нанесения гуртовой надписи могут быть удалены частично или полностью вместе с оксидами меди при отбеливании после процесса отжига, то микрочастицы металла от штемпелей остаются на поверхности монеты. Количество инородных включений на поверхности монеты незначительно, никак не влияет на пробу металла и напрямую зависит от состояния штемпелей, степени их коррозии, механической чистки и может сильно различаться в коротком промежутке времени. Эти факторы особенно могут сказаться если анализируется только поверхностный слой образца. Для устранения подобной проблемы, возникающей при отборе проб в процессе фрезерования, сверления, размельчения, просеивания, для анализа золотых слитков, сплавов золота, шлихового золота в методиках предусматривалась неоднократная обработка образцов кипячением в растворе соляной кислоты [13].

В 2006 году при регистрации спектров РФА различных золотых монет 1897-1911 г.г. и новоделов червонца 1975-82 г.г. нами было отмечено значительное изменение интенсивности спектров серебра в образцах различных годов выпуска и сделано предположение, что примесь серебра может являться своеобразным маркером в сплаве Российских золотых монет конца XIX - начала XX веков.

В настоящем исследовании мы ставим задачу качественного определения примесей в образцах и сравнительное определение основной примеси в сплаве - серебра. Анализируемые образцы в соответствии с требованиями [14], очищаем от поверхностных загрязнений. Обработку производим раствором соляной кислоты по способу, приведенному в [11, 13]. Для проведения РФА использовался спектрометр QUANT'X (Thermo Electron Corp.). Диапазон определяемых элементов от Na до U. Трубка с Rh анодом. Напряжение на рентгеновской трубке 20 и 50 кВ, фильтры Pd и Cu, соответственно. Время измерения – 100 секунд. Коллиматор – 8,8 мм. Определение СКО выходного сигнала элементов рассчитывали из серии повторных спектров образцов: 10 рублей 1898 г. (имп.), 10 рублей 1898 г., (ит.), 10 рублей 1911 г., 5 рублей 1898 г., 5 рублей 1900 г. (б.г.).

Принимая во внимание, что в качестве образцов будем использовать заведомо подлинные монеты, чеканенные в период обозначенный на них, жесткий допуск к содержанию золота в сплаве, мы можем принять золото в качестве репера. У исследуемых монет при каждом измерении проводилось сравнение интенсивности линий золота, меди и серебра. В рассматриваемой серии измерений мы приняли за образец сравнения монету 10 рублей 1898 года, контрольные - 15 рублей и 7 рублей 50 копеек, исследуемые — 10 рублей 1898 года (3 л.ш. по А.Ф. Каюмову, т. н. «итальянец»), 10 рублей 1911 года, 5 рублей 1898 года (1 л.ш.), 5 рублей 1900 года (6 л.ш., портрет с большой головой). Предпринята попытка оценить количество серебра в монетах по отношению интенсивностей спектральных линий компонентов. Подобный подход был использован для анализа стальной стружки («Заводская лаборатория. Диагностика материалов» № 6, 2004 г. Т. 70, с. 3-10). В качестве опорного сигнала использовали интенсивность линии La1 золота. Если принять, что золото – константа, то отношение Ag/Au изменяется за счет увеличения или уменьшения содержания серебра в монетах.

Изменение соотношения интенсивностей Au/Cu и Ag/Cu учитывать не будем по причине неравномерности изменения содержания меди на поверхности образцов монет (вследствие окисления меди в поверхностном слое при отжиге и последующего удаления оксидов меди) и соответственно различного обогащения поверхностного слоя золотом и серебром. Основные факторы, влияющие на глубину окисления меди в сплаве- температура, время выдержки, степень защищенности от воздействия атмосферного кислорода. При

соблюдении определенных условий процесса термической обработки золото-медного сплава, можно достигнуть минимального окисления меди или даже полностью его исключить. В таком случае отпадает необходимость в отбеливании монетных заготовок. Для очистки от загрязнений достаточно обработки во вращающихся барабанах с опилками в слабощелочной среде (галтовка). Содержание серебра в монетной заготовке не изменяется при проведении процесса отжига и последующей обработке. Серебро в диапазоне температур проведения указанных процессов не окисляется (оксиды серебра разлагаются при $T=100-250^{\circ}\text{C}$) и не обладает летучестью. Таким образом, мы принимаем, что количество золота и серебра в сплаве является постоянным, а на поверхности монеты увеличивается пропорционально степени обогащения поверхности этими металлами по их сумме, или остается неизменным при отсутствии обогащения. Интенсивность линий золота и серебра может меняться или оставаться неизменной при измерении на поверхности или в сделанных «окнах», но соотношение интенсивностей Au и Ag будет постоянным для одного образца. Состояние монеты 5 рублей 1900 г. (б.г.) позволяло провести над ней определенные эксперименты. Так эта монета до снятия спектров РФА неоднократно обрабатывалась растворами азотной кислоты различной концентрации, подвергалась нагреву до 500°C и 650°C с последующим двукратным кипячением в растворе HCl, разбавленным 1:1. Заметного изменения массы монеты после обработки не произошло, однако при проведении РФА интенсивность линий спектра Cu оказалась заметно меньше аналогичных линий других монет, тогда как соотношение интенсивностей линий Au/Ag осталось в обычном диапазоне для монет этого периода. Применяя данные допущения, не рассматривая медь и суммарно микропримеси, мы можем выполнить только сравнительный анализ серебра в исследуемых монетах.

Таблица 2.

Соотношение интенсивностей спектральных линий Au, Cu, Ag.

Монета	Au/Cu/Ag
15 рублей*	1/0,145/0,042
7 рублей 50 копеек*	1/0,134/0,048
10 рублей 1898 г. (имп.)**	1/0,146/0,044
10 рублей 1898 г. (ит.)	1/0,136/0,025
10 рублей 1911 г.	1/0,150/0,007
5 рублей 1898 г.	1/0,139/0,039
5 рублей 1900 г. (б.г.)	1/0,126/0,046

* - контрольный образец, ** - образец сравнения.

Как видно из таблицы, интенсивность спектральных линий Ag в образце сравнения и контрольных образцах имеют близкие значения, тогда как в исследуемых монетах, 10 рублей 1911 г., 10 рублей 1898 г. (ит.) данная интенсивность имеет значительное отличие. Основываясь на этом различии можно заявить, что в монете 10 рублей 1898 г. (ит) содержание Ag приблизительно в 1,8 раз, а в монете 10 рублей 1911 г. - в 6,5 раз меньше, чем в образцовой монете 10 рублей 1898 г. Такое различие содержания серебра мы находим значимым и принимаем во внимание.

Для проведения количественного анализа предпочтительно провести калибровку спектрометра по эталону известного состава. Диапазон содержания компонентов должен быть максимально приближен к исследуемым образцам (Au - $90 \pm 0,1\%$, Cu - $10 \pm 0,1\%$, Ag - $0,х\%$). Для повышения достоверности результата количественного анализа целесообразно провести серийный РФА на репрезентативных выборках монет различных годов выпуска и штемпельных разновидностей, а проверку полученных результатов провести другими физико-химическими методами или пробирным анализом.

Список литературы.

1. Устав Монетный (Закон 17120). // Полное собрание законов Российской империи, третье собрание (1881-1913), т. XIX (1899), ч. 1, с. 665-671.
2. Правила о монетной системе (Закон 3380). // Полное собрание законов Российской империи, третье собрание (1881-1913), т. V (1885), с. 516-518.
3. Звягинцев О.Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы: учебное пособие для втузов. 3-е изд. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1945. 244 с.
4. ГОСТ 28058-89. Золото в слитках. Технические условия. Переиздание с изменением №1. М., 1999. 4 с.
5. ГОСТ Р 51572-2000. Слитки золота мерные. Технические условия. М., 2000. 11 с.
6. ГОСТ 859-2014. Медь. Марки. М., 2015. 6 с.
7. ГОСТ 27973.1-88. Золото. Методы атомно-эмиссионного анализа. Переиздание с изменением №1. М., 1999. 8 с.
8. ГОСТ 27973.2-88. Золото. Метод атомно-эмиссионный анализа с индукционной плазмой. М., 1999. 6 с.
9. ГОСТ 27973.3-88. Золото. Метод атомно-абсорбционного анализа. М., 1999. 9 с.
10. ГОСТ 17234-71. Золотые сплавы. Метод определения золота и серебра. М., 1985. 6 с.
11. СТО 458666412-14-2010. «Определение золота и серебра в шлиховом золоте методом рентгенофлуоресцентного анализа». М., 2011. 11 с.
12. Моисеенко Н.С. Изучение состава сплава Российских золотых монет. // Нумизматический сборник № 19. М., 2015. С. 73-85.
13. ГОСТ 27973.0-88. Золото. Общие требования к методам анализа. Переиздание с изменением №1. М., 1999. 3 с.
14. ГОСТ Р 52599-2006 «Драгоценные металлы и сплавы. Общие требования к методам анализа». М., 2007. 8 с.

Приложения.

1. Рисунки спектров РФА.
2. Изображения монет, исследованных методом РФА.
3. Диаграмма состояния системы Au-Cu.
4. Полная таблица соотношений интенсивностей спектральных линий.

РИСУНКИ СПЕКТРОВ РФА.

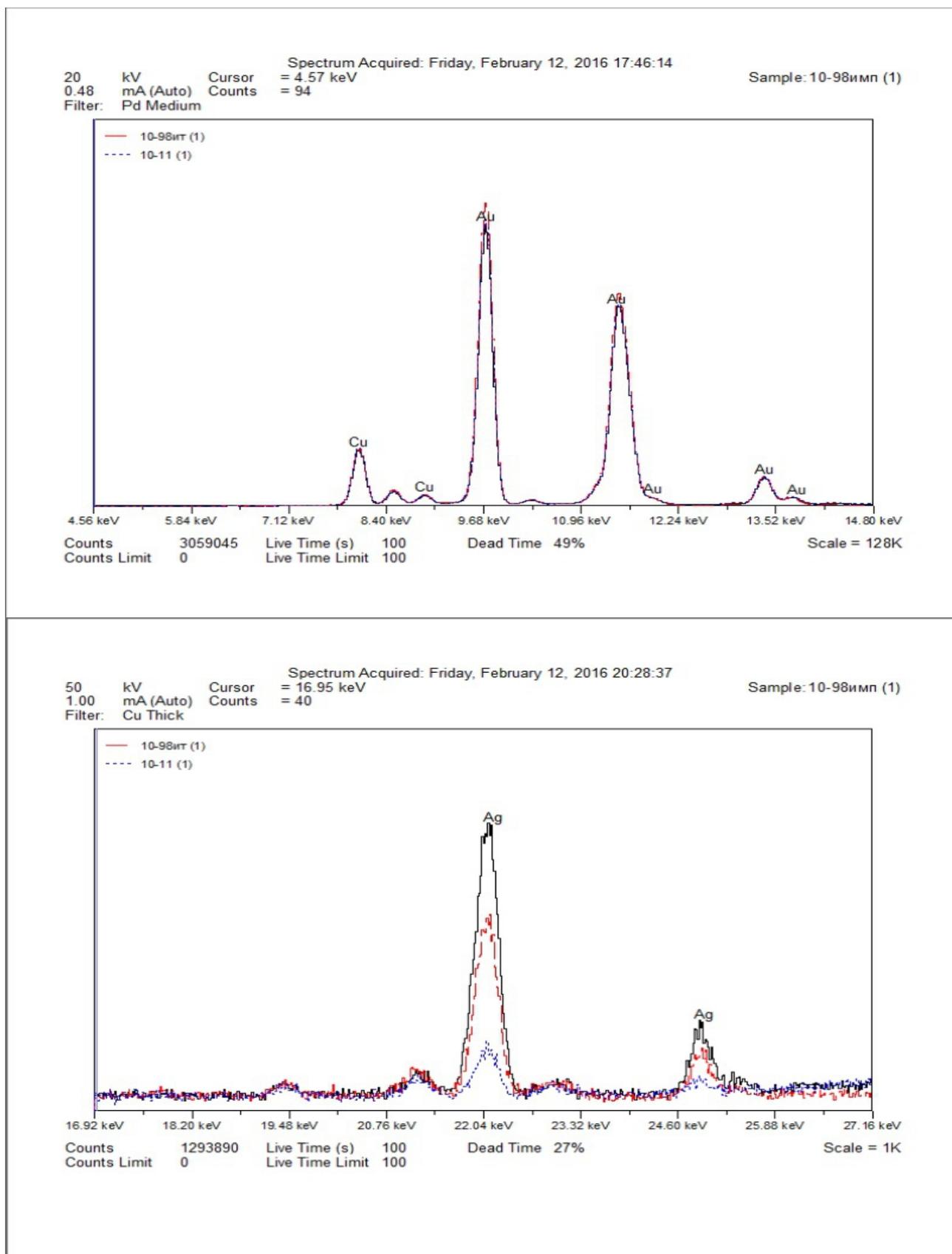
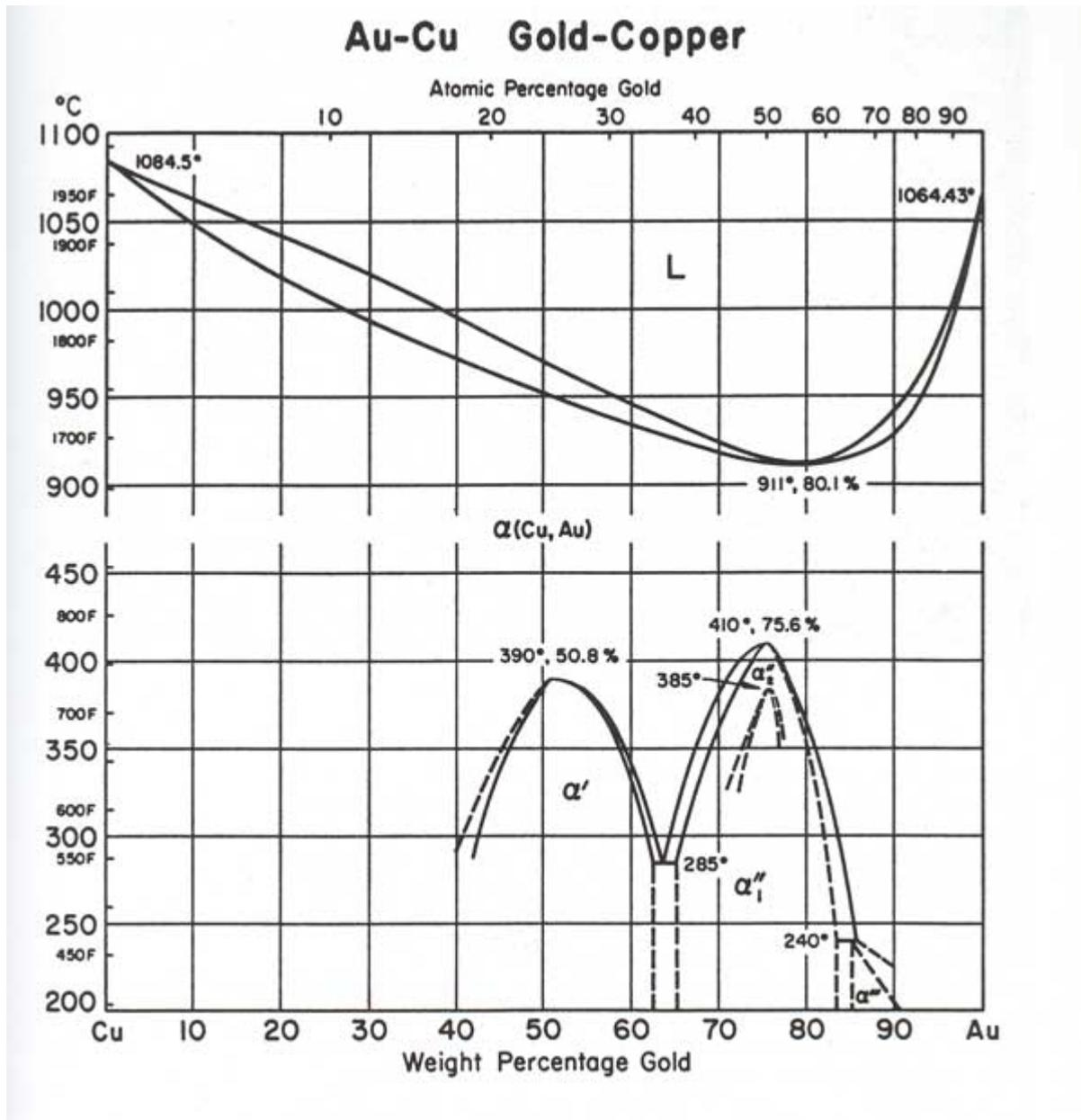


Рис. Спектрограммы РФА 10 рублей 1898 г. (4 л.ш.,имп.), 1898 г. (3 л.ш., ит.), 1911 г.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЗОЛОТО - МЕДЬ.



ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

Полная таблица соотношений интенсивностей спектральных линий.

Образец	Au/Cu/Ag
10-11_1	1/0,15/0,0074
10-11_2	1/0,149/0,0066
10-11_3	1/0,148/0,0068
10-11_4	1/0,150/0,0076
10-11_5	1/0,150/0,0062
10-11_6	1/0,148/0,0068
10-11_7	1/0,151/0,0068
10-11_8	1/0,149/0,0060
10-11_9	1/0,149/0,0068
10-11_10	1/0,151/0,0049
15	1/0,145/0,042
7-50_1	1/0,134/0,048
5-006г_1	1/0,126/0,046
5-006г_2	1/0,123/0,048
5-006г_3	1/0,127/0,045
5-006г_4	1/0,127/0,046
5-006г_5	1/0,127/0,047
5-006г_6	1/0,126/0,044
5-006г_7	1/0,126/0,046
5-006г_8	1/0,127/0,045
5-006г_9	1/0,127/0,045
5-006г_10	1/0,126/0,045
5-98_1	1/0,140/0,039
5-98_2	1/0,141/0,038
5-98_3	1/0,138/0,038
5-98_4	1/0,140/0,038
5-98_5	1/0,139/0,041
5-98_6	1/0,137/0,040
5-98_7	1/0,139/0,040
5-98_8	1/0,140/0,039
5-98_9	1/0,138/0,039
5-98_10	1/0,138/0,039
10-98 имп_1	1/0,147/0,044
10-98 имп_2	1/0,146/0,045
10-98 имп_3	1/0,147/0,043
10-98 имп_4	1/0,144/0,044
10-98 имп_5	1/0,145/0,043
10-98 имп_6	1/0,148/0,044
10-98 имп_7	1/0,147/0,042
10-98 имп_8	1/0,145/0,044
10-98 имп_9	1/0,146/0,045
10-98 имп_10	1/0,147/0,043

10-98ит_1	1/0,137/0,025
10-98ит_2	1/0,137/0,024
10-98ит_3	1/0,137/0,025
10-98ит_4	1/0,136/0,025
10-98ит_5	1/0,137/0,025
10-98ит_6	1/0,134/0,024
10-98ит_7	1/0,137/0,025
10-98ит_8	1/0,136/0,025
10-98ит_9	1/0,137/0,024
10-98ит_10	1/0,136/0,025

СКО (Au) < 1%

СКО (Cu) < 1%

СКО (Ag) < 3% (исключение проба 10-11: СКО < 12%)

Монета	Au/Cu/Ag	Примечание
15 рублей	1/0,145/0,042	Контрольный образец
7 рублей 50 коп.	1/0,134/0,048	Контрольный образец
10 рублей 1898 г. (имп.)	1/0,1462/0,0437	Образец сравнения
10 рублей 1898 г. (ит.)	1/0,1364/0,0247	
10 рублей 1911 г.	1/0,1495/0,0066	
5 рублей 1898 г.	1/0,1390/0,0391	
5 рублей 1900 г. (б.г.)	1/0,1262/0,0457	