

І.Ф. Миронюк, І.П. Яремій, І.М. Коваль, В.І. Мандзюк

Домішкові елементи у свинцевих пломбах і печатях княжої доби та фазовий склад їх патини

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ, 76018, Україна, myrif@rambler.ru

У роботі вивчався елементний склад свинцевих сплавів привісних печатей і пломб княжої доби, а також вплив домішкових елементів у сплаві та умов тривалого знаходження пам'яток у ґрунті на перебіг корозійних процесів та формування фазового складу патини. Під впливом розчинених у водному середовищі ґрунту солей ортофосфатної, хлоридної і карбонатної кислот на поверхні артефактів утворюється патинове покриття, сформоване в основному з піроморфіту або суміші піроморфіту і карбонату свинцю. З'ясовано, що швидкість корозії пам'яток суттєво залежить від сумарного вмісту Zn, Cd, Sn і Fe у свинцевому сплаві, які в результаті електрохімічного окиснення забезпечують основному металу протекторний захист. Рожево-коричневий колір патини окремих пам'яток пов'язаний із рожевим забарвленням піроморфіту, якого він набуває внаслідок ізоморфного заміщення незначної кількості атомів Pb на атоми Fe(III). Колір патинового покриття також залежить від вмісту в ньому FeO, FeOOH або PbCO₃·Pb(OH)₂.

Ключові слова: свинцеві пломби і печаті, патинове покриття, електрохімічна корозія.

Стаття постуила до редакції 08.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

Вступ

Свинцеві привісні пломби і печаті (молівдовули), знайдені на давньоруських городищах, є цінними історичними пам'ятками кінця X – середини XIII століть. Вони є важливим джерелом для пізнання минулого, зокрема вивчення суспільного розвитку, матеріальної та духовної культури Київської та Галицько-Волинської Русі. У княжу добу молівдовули і пломби були клейнодами влади. Традиція використання вказаних атрибутів запозичена від імператорів Візантії. Їх виготовляли із свинцю, однак в особливих випадках використовували срібло або золото [1-3]. На аверсі давньоруських молівдовул міститься зображення князя або його святого покровителя, а на реверсі – зображення святого, княжий знак (тамга) або сакраментальний напис [1, 2, 4]. Відповідно на передній і задній сторонах пломб найчастіше зображали княжий знак та знак офіційної особи, якій князь дозволяв клеймувати продукцію, вироблену ремісниками [3]. Спочатку правителі, а пізніше й митрополити Русі підвищували молівдовулу з допомогою шнурка до офіційного документу і в такий спосіб засвідчували його достовірність. Наявність прикріплених до виробів ремісників привісних пломб вказувала на сплату податку до княжої скарбниці і дозволяла продаж продукції.

Візуально обстеживши понад 120 свинцевих пломб і близько 30 молівдовул княжої доби, що зберігаються в музеї історії Галича та приватних колекціях м. Івано-Франківська і знайдених у Давньому Галичі, на городищах Буківна і Ступниця, ми звернули увагу на те, що патина на поверхні свинцевих молівдовул і пломб має сіро-чорний, рожевий або жовто-коричневий колір. Кількість артефактів у групах із відповідним кольором патини приблизно відповідає співвідношенню 4:1:0,5. Стан збереження зображень виявився кращим на пам'ятках із патиною рожевого та сіро-чорного кольору. Ступінь збереженості свинцевих пам'яток безперечно залежить від вмісту в їх сплаві домішкових елементів, швидкості хімічної і, зокрема, електрохімічної корозії матеріалу, хімічного стану ґрунтоутворюючої породи та мінералізації ґрунтової води [5]. У княжу добу свинець на українські землі завозили з Малої Азії і європейських країн – Польщі, Угорщини, Німеччини та Англії [1, 6]. Оскільки галенові (свинцеві) руди, добуті в копальнях вказаних географічних районів, відрізняються за хімічним складом, то й виплавлені з них свинцеві сплави містять різні домішкові елементи, що обумовлюють їх певні фізико-хімічні властивості.

У даній роботі ми ставили завдання дослідити масовий вміст елементів у привісних свинцевих молівдовулах і пломбах княжої доби, а також з'ясувати вплив домішкових елементів у сплаві та

умов тривалого зберігання цих артефактів у ґрунті на перебіг корозійних процесів та формування фазового складу патини.

I. Дослідні зразки та методи їх дослідження

Розділені за кольором патини привісні свинцеві молівдовули і пломби витримували 10 днів за нормальних умов у дистильованій воді, потім їх перенесли у ванну з мильною водою і наклали на неї ультразвукове поле з частотою 20-24 кГц та густиною звукової енергії 20-40 Вт·дм⁻³. Ультразвукове відмивання зразків тривало 10 хвилин. Після додаткового промивання в дистильованій воді їх висушували за температури 60°C упродовж 24 годин.

Масовий вміст елементів у свинцевому сплаві та патині дослідних зразків визначали X-променевим енергодисперсійним флуоресцентним методом (прилад EXPERT 02L). Збудження характеристичного випромінювання атомів проби здійснювалося фотонами гальмівного спектру X-променевої трубки низької потужності. Характеристичне випромінювання реєструвалося PIN-детектором із термоелектричним охолодженням. Елементний склад свинцевого сплаву пам'яток визначали на очищених від патини невеликих ділянках поверхні. Для цих досліджень використовували пошкоджені пломби, які не мають історичної цінності, однак за кольором патини і вмістом у них домішкових елементів відповідали зразкам досліджуваних груп.

Фазовий склад патинового покриття дослідних зразків діагностували неруйнівним методом X-променевої дифрактометрії. Запис дифрактограм проводили на приладі ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування X-променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано.

Товщину патинового покриття зразків вимірювали з допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Результати дослідження елементного складу свинцевого сплаву, а також патини молівдовул і пломб княжого періоду показали, що крім основного металу (Pb), сплав кожної пам'ятки містить постійні компоненти – Cd і Sn. Масовий вміст цих елементів у сплаві може змінюватися відповідно в межах 0,6 – 0,7 % та 0,4 – 1,55 %. Крім зазначених елементів у сплаві можуть міститись 0,04 – 0,27 % Zn; 0,26 – 1,00 % Fe і 0,07 – 0,28 % Cu. У табл. 1 приведений елементний склад свинцевих сплавів трьох дослідних зразків давньоруських пам'яток, які відрізняються за фазовим складом та кольором патини (рис. 1). Патина зразка 1 має жовтий колір, а зразків 2 і 3 – відповідно сіро-чорний та рожевий кольори.



Fig. 1. The lead monuments of Middle Ages:

a) the stamp of prince Terebovlya and Galych Igor Vasylykovich (1090-1141). On averse – Saint Ioan, on reverse – Saint Vasyl. Size of stamp is 30 × 22 mm², diameter – 20 mm, colour of patina – yellow-brown;

б) the stamp of prince of Galych-Volyn State Danylo Romanovych (1201-1264). On averse – full face, on reverse – prince's sign. Size of stamp is 14 × 10 mm², colour of patina – grey-black;

в) the seal of Kyiv prince Volodymyr Sviatoslavovych (960-1015). On averse – his breastplate, on reverse – the cross, formed by shortening of edge tooth of trident. Seal diameter – 11 - 12 mm, colour of patina – pink.

Приведені дані вказують, що певна кількість кожного елементу поверхні пам'ятки була задіяна в електрохімічній або хімічній корозії та залучалась до процесу формування фазового складу патинового покриття. Якраз елементний склад свинцевого сплаву впливав на хімізм корозії молівдовул і пломб впродовж їх тривалого контактування в ґрунті з мінералізованою водою.

На рис. 2 приведені X-променеві дифрактограми продуктів корозії поверхні дослідних зразків 1-3. Вони засвідчують, що патина зразка 1 сформована з кристалітів піроморфіту Pb_{4,93}(Cd,Sn)_{0,07}(PO₄)₃Cl (65%), карбонату свинцю PbCO₃ (28 %), свинцевого білила 2PbCO₃·Pb(OH)₂ (5 %) та гідроксиду заліза FeO(OH) (2 %). Піроморфіт Pb₅(PO₄)₃Cl належить до класу апатитів. Симетрія ґратки цієї

Table 1

The content of elements in the alloy and patina standards of Middle Age's lead monuments

Standard number	Object	The element content and precision of its definition, weight %					
		Zn	Cd	Sn	Pb	Fe	Cu
1	alloy	–	0,64 ± 0,04	0,36 ± 0,04	99,0 ± 0,06	–	–
	patina	–	0,68 ± 0,04	0,41 ± 0,04	97,9 ± 0,07	0,98 ± 0,04	–
2	alloy	–	0,60 ± 0,04	0,42 ± 0,04	98,2 ± 0,06	0,82 ± 0,03	–
	patina	–	0,69 ± 0,04	0,48 ± 0,04	97,5 ± 0,07	1,32 ± 0,04	–
3	alloy	0,40 ± 0,01	0,68 ± 0,04	0,42 ± 0,04	97,8 ± 0,07	1,00 ± 0,04	0,1 ± 0,01
	patina	0,40 ± 0,01	0,68 ± 0,04	0,41 ± 0,04	97,2 ± 0,07	1,62 ± 0,04	0,08 ± 0,01

Table 2

Physicochemical characteristics of patina standards of Middle Age's lead monuments

Standard number	Colour	Thickness, mm	Phase composition, weight %
1	yellow-brown	0,26	Pb _{4,93} (Cd,Sn) _{0,07} (PO ₄) ₃ Cl – 65 PbCO ₃ – 28 2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ – 5 FeO(OH) – 2
2	grey-black	0,14	Pb _{4,90} (Cd,Sn) _{0,1} (PO ₄) ₃ Cl – 98 FeO – 2
3	pink	0,12	Pb _{4,88} (Zn,Cd,Sn,Fe) _{0,12} (PO ₄) ₃ Cl – 100

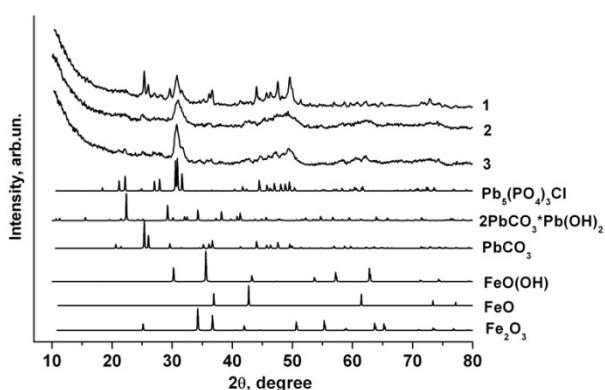


Fig. 2. X-ray diffractograms of surface corrosion of standards 1-3, and individual phases, which form a patina coating.

речовини гексагональна (просторова група $Pb_{3/m}$). Особливість природного піроморфіту в тому, що атоми Pb у його ґратці можуть ізоморфно заміщуватися на Cd, Sn, Ba, Се або інші атоми. Сплав дослідного зразка 1, окрім свинцю, містить Cd (0,64 %) і Sn (0,36 %). Стандартні електрохімічні потенціали цих елементів ($\varphi_{Cd/Cd^{2+}}^0 = -0,402$ В, $\varphi_{Sn/Sn^{2+}}^0 = -0,140$ В) є більш від'ємними у порівнянні з стандартним електрохімічним потенціалом свинцю ($\varphi_{Pb/Pb^{2+}}^0 = -0,126$ В) [7], тому на початку корозійного процесу свинцевих виробів у ґрунтовій воді ці елементи окиснювалися першими. Фазовий склад патини вказує, що корозія пам'яток із зазначеним хімічним складом відбувалася у ґрунтовій воді, яка містила розчинені солі ортофосфатної і хлоридної кислот. Під час корозії ділянки поверхні свинцевого сплаву з атомами Cd і Sn стали анодами локальних мікрогальванічних елементів Cd|Pb та Sn|Pb. Катіони Cd^{2+} , Sn^{2+} переходили у розчин, приєднувались до аніонів PO_4^{3-}

та утворювали комплексні аніони $[CdPO_4]^-$ і $[SnPO_4]^-$ [8]. Під впливом розчинених мінеральних солей окиснювалися також ділянки поверхні з атомами Pb ($Pb - 2e^- = Pb^{2+}$). У свою чергу на основі аніонів CO_3^{2-} , Cl^- виникали комплексні аніони $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ і $[Pb_2(PO_4)_2Cl]^-$. Пересичення розчину цими йонами приводило до осадження на поверхні свинцевих молівдовул і пломб нерозчинних сполук піроморфіту $Pb_{4,93}(Cd,Sn)_{0,07}(PO_4)_3Cl$ і карбонату свинцю $PbCO_3$. Вірогідно, що збагачення ґрунтової води аніонами PO_4^{3-} відбувалося внаслідок вивітрювання фосфоровмісних мінералів під впливом неорганічних кислот. Присутність у воді аніонів CO_3^{2-} і Cl^- пов'язана з розчинністю відповідно гіпсу $CaCO_3 \cdot 2H_2O$, кальциту $CaCO_3$ або доломіту $CaMg(CO_3)_2$ та галіту $NaCl$ [9]. Карбонатні катіони CO_3^{2-} у водному середовищі могли утворюватися з вуглекислого газу – продукту окиснення органічних речовин та H_2O . Оскільки на катодах мікрогальванічних елементів відновлювалися молекули води і виникали аніони OH^- , то це сприяло також утворенню кристалітів $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Ця сполука має насичений білий колір і суттєво впливає на оптичні властивості поверхні патини. Жовтувато-коричневий відтінок патині надає домішка коричневого гетиту $FeO(OH)$. Незважаючи на те, що в дослідному зразку 1 електрохімічне окиснення атомів Cd і Sn забезпечувало в деякій мірі протекторний захист від загальної корозії сплаву, однак середнє значення товщини патини на його поверхні складає 0,26 мм і воно є найбільшим у порівнянні з товщиною патини інших дослідних зразків (табл. 2).

Елементний склад дослідного зразка 2 відрізняється від зразка 1 тим, що в його сплаві міститься 0,82 % Fe. Фазовий X-променевиий аналіз патини цього зразка засвідчує присутність у її складі

сполук $Pb_{4,90}(Cd,Sn)_{0,1}(PO_4)_3Cl$ (98 %) і FeO (2 %). Стандартний електродний потенціал Fe у водному розчині є найбільш від'ємним ($\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^0 = -0,441$ В), порівняно з електродними потенціалами інших металів у сплаві. Ділянки поверхні з атомами заліза при контакті з мінералізованою водою стають анодами мікрогальванічних комірок $Fe|Pb$. Перехід йонів Fe^{2+} у водне середовище та відновлення молекул H_2O на катоді мікрогальванічних комірок було сприятливим для утворення оксидної фази FeO за реакцією: $Fe^{2+} + H_2O + 2e^- = FeO + 2H_2$. Інші йони Cd^{2+} , Sn^{2+} і Pb^{2+} у розчині солей ортофосфатної і хлоридної кислот залучалися до взаємодії з аніонами PO_4^{3-} та Cl^- і у вигляді піроморфітної фази $Pb_{4,90}(Cd,Sn)_{0,1}(PO_4)_3Cl$ осаджувалися на поверхні пам'ятки. Чорний колір FeO якраз й обумовлює сіро-чорне забарвлення патини дослідного зразка 2.

Середня товщина патини зразка 2 становить 0,14 мм, що складає 53 % від середньої товщини патини першого зразка. Цей результат пов'язаний саме з тим, що сумарний вміст домішкових металів із електровід'ємним потенціалом у сплаві другого зразка в 2 рази перевищує їх вміст у сплаві першого зразка.

У свинцевому сплаві дослідного зразка 3, крім домішкових металів Fe , Cd , Sn , міститься Zn і Cu . Масова частка цинку і міді відповідно становить 0,04 та 0,08 %. Середня товщина патини цього зразка є найменшою і становить 0,12 мм. Хоча вміст Cu у свинцевому сплаві зразка 3 невеликий, однак атоми цього елемента чинили суттєвий вплив на процес електрохімічного окиснення домішкових елементів. Ділянки на поверхні сплаву, що містили Cu , стали мікрокатадами, оскільки їх стандартний електродний потенціал є більш позитивним ($\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,345$ В) у порівнянні з стандартними електродними потенціалами інших компонентів сплаву. Це означає, що, крім атомів домішкових металів, електрохімічно окиснювались й атоми Pb . За цих обставин у розчин переходили також катіони Fe^{3+} , оскільки $\varphi_{Fe/Fe^{3+}}^0 = -0,036$ В. Внаслідок наявності в мінералізованій воді аніонів PO_4^{3-} і Cl^- на поверхні зразка осаджувалася піроморфітна фаза $Pb_{4,88}(Zn,Cd,Sn,Fe)_{0,12}(PO_4)_3Cl$, в якій відповідна частка атомів Pb у ґратці ізоморфно заміщувалась на атоми Zn , Cd , Sn і $Fe(III)$. Ми з'ясували, що рожево-коричневий колір патини мають тільки ті артефакти, в яких свинцевий сплав містить домішки Cu . Однак вплив домішкових атомів міді на колір патини є

опосередкованим, оскільки її забарвлення пов'язане саме з інтеркаляцією атомів $Fe(III)$ у ґратку піроморфітної фази. Наш висновок підтверджується тим, що рожевий колір притаманний кристалогідрату $FePO_4 \cdot 2H_2O$ [10].

Висновки

Визначений методом X-променевого флуоресцентного аналізу елементний склад свинцевих сплавів молівдовул і пломб княжої доби показав, що, крім основного металу (Pb), до його складу входять постійні компоненти – Cd і Sn . Масовий вміст цих елементів може змінюватися відповідно в межах 0,6 – 0,7 % та 0,4 – 1,55 %. Крім цих елементів у сплаві можуть міститись 0,04 – 0,27 % Zn ; 0,26 – 1,00% Fe і 0,07 – 0,28% Cu .

Тривале перебування в ґрунті та контактування з мінералізованою водою зумовлює корозію свинцевих артефактів. Під впливом розчинених у водному середовищі солей ортофосфатної, хлоридної і карбонатної кислот на їх поверхні утворюється патинове покриття, сформоване в основному з піроморфіту або суміші піроморфіту і карбонату свинцю.

З'ясовано, що швидкість корозії пам'яток у ґрунті суттєво залежить від сумарного вмісту домішкових металів у свинцевому сплаві, які в результаті електрохімічного окиснення забезпечують основному металу протекторний захист.

Рожевий колір патини окремих пам'яток пов'язаний із рожевим забарвленням піроморфіту, якого він набуває внаслідок ізоморфного заміщення незначної кількості атомів Pb на атоми $Fe(III)$. Колір патинового покриття також залежить від вмісту в ньому FeO , $FeO(OH)$ або $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;

Яремій І.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коваль І.М. – кандидат історичних наук, доцент кафедри релігієзнавства, теології і культурології;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

- [1] V.L. Janin, *Aktovye pechati Drevnej Rusi X – XV vv.* Tom I (Nauka, Moskva, 1970).
- [2] O. Al'forov, *Sfragistichnij shhorichnik* 2, 5 (2012).
- [3] V.A. Anohin, *Svincovye plomby velikogo knjazhestva Kievskogo (X – XIII vv.)* (ID "Stilos", Kiev, 2012).
- [4] V.V. Nechitajlo, *Katalog drevnerusskih pechatej H – VIII vekov.* Tom I. *Drevnerusskie pechati Velikih knjazej Kievskih i Mitropolitov Rusi* (Izd-vo "Ukrainskaja konfederacija zhurnalistov", Kiev, 2012).
- [5] Rutherford J. Gettens, *Studies in Conservation* 6(1), 89 (1961).
- [6] O.V. Hrinchenko, M.V. Kurylo, V.A. Mykhailov ta in., *Metalichni korysni kopalyny Ukrainy* (VPTs "Kyivskyi universytet", Kyiv, 2006).
- [7] D. Dobosh, *Jelektrohicheskie konstanty.* *Spravochnik dlja jelektrohimikov* (Mir, Moskva, 1980).

- [8] I.F. Myroniuk, I.M. Mykytyn, *Elektrokhimiia ta yii praktychni aspekty* (NAIR, Ivano-Frankivsk, 2016).
[9] O.O. Mysliuk, *Osnovy khimichnoi ekolohii* (Kondor, Kyiv, 2012).
[10] R.A. Lidin, L.L. Andreeva, V.A. Molochko, *Spravochnik po neorganicheskoi himii. Konstany neorganicheskikh veshhestv* (Himiya, Moskva, 1987).

I.F. Myronyuk, I.P. Yaremiy, I.M. Koval, V.I. Mandzyuk

Impurity Elements in a Lead Seals and Stamps of Middle Ages and Phase Composition of Their Patina

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The paper studied the elemental composition of lead alloys of appendage stamps and seals of Middle Ages, and the influence of impurity elements in the alloy and conditions for long-term storage of monuments on the course of corrosion processes and the formation of patina phase composition. Due to the influence of salts of orthophosphoric, hydrochloric and carbonate acids dissolved in the water environment on the artifacts surface patina coating is produced formed mainly of pyromorphite or pyromorphite and lead carbonate mixture. It was found that the corrosion rate of monuments depends essentially on the total content of Zn, Cd, Sn and Fe in lead alloy, which provide the protect for the main metal due to the electrochemical oxidation. Pink and brown colour of patina of certain attractions is associated with the pink colour of pyromorphite, which it takes as a result of isomorphous substitution of a small number of Pb atoms on Fe (III) ones. A colour of patine coating also depends on the content FeO, FeOOH and $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Keywords: lead seals and stamps, patina coating, electrochemical corrosion.