

УДК 737.23-049.5

**Володимир ІНДУТНИЙ,  
Ніна МЕРЕЖКО,  
Катерина ПІРКОВІЧ**

## **БЕЗПЕКА ПАМ'ЯТОК КУЛЬТУРИ З МЕТАЛІВ**

*На основі експериментальних досліджень металічних артефактів стародавньої історії описано головні хімічні та структурні ознаки процесу природного перерозподілу речовин. Вивчено сліди перекристалізації металів пам'яток історії, а також виділення шкідливих сполук на поверхні, які можуть становити небезпеку для реставраторів, працівників музеїв, колекціонерів.*

*Ключові слова:* пам'ятки культури з металів, мікроструктура, хімічний склад, домішки, автентичність.

*Индутный В., Мережко Н., Пиркович Е. Безопасность культурных ценностей из металлов. На основе экспериментальных исследований металлических артефактов древней истории описаны главные химические и структурные признаки процесса естественного перераспределения веществ. Изучены следы перекристаллизации металлов исторических достопримечательностей, а также выделение вредных соединений на поверхности, которые могут представлять опасность для реставраторов, работников музеев и коллекционеров.*

*Ключевые слова:* культурные ценности из металлов, микроструктура, химический состав, примеси, автентичность.

---

© Володимир Індутний, Ніна Мережко, Катерина Пірковіч, 2017

**Постановка проблеми.** При проведенні експертизи пам'яток культури з металів необхідно з'ясувати час створення предмета, для чого доцільно провести стилістичний аналіз, визначити хімічний склад, а також дослідити структурні перетворення в металі.

Особливості хімічного складу та структурні перетворення в металах і їх сплавах були об'єктом інтенсивного й всебічного наукового дослідження протягом усього ХХ століття [1], що пояснюється двома причинами: *перша* – інтенсивний розвиток машинобудування, який вимагав суттєвого поглиблення знань у сфері матеріалознавства; *друга* – поява нових аналітичних можливостей для вивчення внутрішньої структури кристалічних ґраток металів і їх сплавів на субатомному рівні за допомогою рентгенівських променів. Після численних досліджень, які до цього здійснювалися виключно методами оптичної металографії [1–3], та проведення необхідних експериментів і математичного моделювання відбулося суттєве доповнення наявної інформації про властивості металів і їх сплавів, а також виявлено нові можливості використання цих знань у багатьох прикладних науках.

Отримані знання допомогли вирішити гострі питання прикладного матеріалознавства, розширили можливості математичного моделювання процесів кристалізації й перекристалізації металів у розплавах і твердому стані, стимулювали подальший розвиток низки технічних дисциплін в цілому. Нині структура та властивості металів і їх сплавів є обов'язковим предметом в технічних вузах [1].

Найбільш інформативним і часто практикуваним комплексом методів вивчення пам'яток культури з металів, який доцільно використовувати для вирішення проблеми доведення їх автентичності, є: оптична металографія, рентгеноструктурний аналіз стану кристалічних ґраток, рентгенофлуоресцентний аналіз хімічного складу [4], електронно-мікроскопічний аналіз структури поверхні металів у електронних променях [5; 6] та електронно-зондовий емісійний аналіз хімічного складу в локальних точках поверхні металу, які спостерігаються під електронним мікроскопом [5–7]. В окремих випадках додатково можливо проводити й інші види досліджень – вивчення твердості, аналіз ізотопів металів і аналіз домішок газів [8; 9].

Визначення автентичності пам'яток культури з металів зазначеними методами дослідження проводилося нечасто, що пояснюється відсутністю відповідних приладів у музеях. До того ж, питання безпеки пам'яток культури з металів під час роботи з ними, а саме – виділення шкідливих для людини сполук на поверхні унаслідок перекристалізації металів, раніше не розглядалося.

Посилаючись на знання фізики металів, можливо ідентифікувати природу процесів, які відбуваються в речовинах під час переходу з розплаву до твердого стану [2], фазові перетворення речовини в складних фізико-хімічних процесах [1], а також структурно-речовинні зміни, які відбуваються в металах протягом тривалого часу їх

існування [6]. Ці знання є важливими для застосування в практичній експертизі автентичності артефактів стародавньої історії, а також при проведенні реставраційних робіт [10].

*Мета роботи* – діагностування природних перетворень металів і їх сплавів протягом тривалого часу зберігання та пояснення природи явищ поступової перекристалізації металів у артефактах стародавньої історії. Окрему увагу надати питанням безпеки при роботі з пам'ятками культури, а саме – вивченню шкідливих хімічних сполук на поверхні металів.

Традиційно увагу експертів пам'яток культури привертають особливості внутрішньої будови металів і розподіл домішок у просторі досліджуваної речовини та на поверхні предметів. У цих ознаках криються індикатори, які точно вказують на застосування тих чи інших технологій обробки й особливості виготовлення предметів у минулому, що дає змогу переконливо стверджувати про їх автентичність і оцінити вплив змін, пов'язаних з проведенням реставраційних робіт. Практична експертиза розкриває ще один важливий аспект наукових досліджень – можливість вивчення процесів накопичення шкідливих речовин на поверхні металів і пов'язану з цим небезпеку, оскільки ці речовини у контакті зі шкірою можуть вступати в хімічні реакції з утворенням небезпечних сполук.

**Матеріали та методи.** Як об'єкти дослідження обрано старовинні пам'ятки культури різних хронологічних періодів, що виготовлені з міді, заліза, золота та срібла.

Аналітичні дослідження пам'яток культури з металів проведено на їх поверхнях за допомогою оптичного мікроскопа, растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікрозондового аналізу.

Досліджено окремі частинки металу, взяті з поверхні виробу в різних точках, растровими електронними мікроскопами *PEMMA-202* (Україна) і *Jeol-733* (Японія), оснащеними енергодисперсійним спектрометром, а також портативним рентгенофлуоресцентним аналізатором *Mobile Expert* (Україна). Мікроаналіз проведено на елементи від Na до U. Методика кількісного розрахунку заснована на калібруванні за зразками чистих металів Ag, Au, Cu та ін. і корекції вимірюваних інтенсивностей характеристичних ліній елементів за допомогою методу ZAF-поправок. Межі можливої основної відносної похибки характеристики перетворення (інтегральна нелінійність) – не більше  $\pm 0.05\%$  [5]. Просторова роздільна здатність (локальність) аналізу – 5–10 мкм. Поверхня частинок фотографувалася в режимі зображення у вторинних електронах.

**Результати дослідження.** Серед найбільш важливих ознак автентичності артефактів минулого з металів, які домінують у сучасній експертній справі, слід виділити такі: лінійні розміри кристалів і ступінь їх кристалографічної довершеності, характер щільності кристалів у металах і геометричні особливості міжзеренних границь [1; 3; 11], наявність зональної внутрішньої будови кристалів, присутність в металах слідів утворення зародків нових кристалів у механічно перена-

пружених ділянках, наявність інших речовин, утворення вторинних субструктур, дендритів, різних за природою розущільнень, які є каналами виведення на поверхню несумісних з кристалічними ґратками металів домішкових хімічних елементів тощо. Важливою є реляція між механічними слідами обробки металу інструментами, які ми відносимо до трасеологічних ознак, і характером внутрішніх змін металу під впливом кування, вигинання, штампування, різьблення, поверхневої термообробки та інших технік надання металу форми й відповідних якісних характеристик.

Дослідження свідчать про важливу властивість металів – їх поступові адаптивні зміни у хімічному складі та структурі протягом тривалого часу існування предметів стародавньої історії. Вони є головними ознаками для формулювання непротирічних тверджень щодо автентичності артефактів історії – старовинних побутових речей, зброї, знарядь праці та культових предметів [1].

Результати аналітичних досліджень пам'яток культури, виготовлених з бронзи, міді, заліза, золота й срібла, свідчать про те, що протягом тривалого періоду їх існування в металах проходять складні процеси диференціації речовини та її перекристалізації, що призводить до виштовхування з врівноважених структур кристалічних ґраток металу домішок хімічних елементів. Ці елементи накопичуються в міжзеренному просторі, взаємодіють з навколишнім середовищем, утворюють різні хімічні сполуки та накопичуються на поверхні артефактів у вигляді мінералів патини. Отже, скоринки патини є джерелом інформації про домішки, що були притаманні металам під час виготовлення з них досліджуваних предметів [3].

За температур навколишнього середовища найчастіше утворюються такі сполуки: гідроксиди, гідрокарбонати; сульфати й гідросульфати; гідросилікати, гідрофосфати; оксиди та складні металоорганічні комплекси. Залежно від поступових природних змін кислотно-лужного балансу, відповідні мінеральні утворення (скоринки патини) перебувають у визначених структурних співвідношеннях – імплікативного або діз'юнктивного характеру, – перекривають одне одного або проривають цілісність попередніх наверхствувань. Особливості цих структурних взаємин складають еволюційну послідовність, яка також є важливою ознакою автентичності пам'яток культури.

Представлена схема (рис. 1) візуалізує послідовність утворення нашарувань патини на поверхні артефактів, даючи змогу стверджувати, що докладне вивчення хімічного складу та усіх особливостей структурних співвідношень між мінеральними речовинами, які утворилися на поверхні металу, є окремим і важливим джерелом інформації й підтверджує автентичність артефакту історії. У зв'язку з цим слід зауважити, що збереження природних мінеральних нашарувань як одного з доказів автентичності пам'яток культури є вкрай бажаним, і реставраційні роботи, які передбачають очищення предметів, потрібно проводити надзвичайно обережно й обмежено.

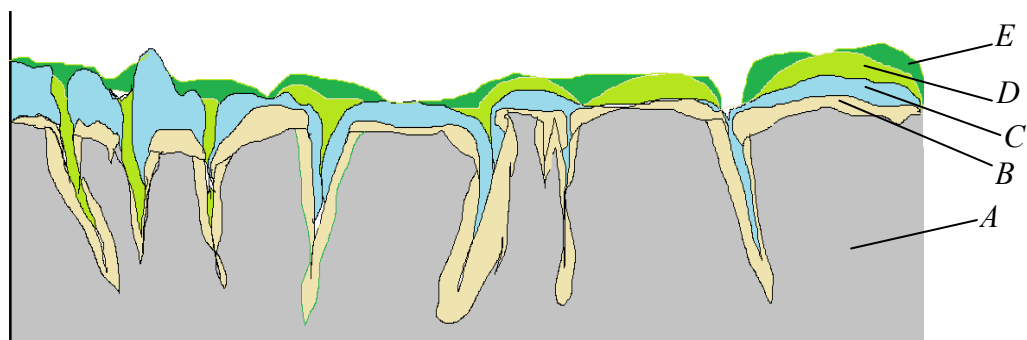


Рис. 1. Схема поступової дезінтеграції металевого сплаву під дією часу та зовнішніх чинників:

- A* – поверхня металу з мікротріщинами;
- B* – поверхневий шар, звільнений від домішок хімічних елементів;
- C* – шар первинних утворень; *D* – шар гіросилікатів і гідрокарбонатів;
- E* – оксиди, комплексні мінералоорганічні сполуки, утворені з нашарувань "D"



Рис. 2. Фрагмент поверхні позолоченого артефакту, вкритого речовинами патини (x 20)

На рис. 2 представлено фрагмент поверхні старовинного бронзового артефакту, вкритого золотом, крізь яке проростають мінеральні речовини патини – оксиди та гідроксиди міді й заліза (брунатний колір), а також гідрокарбонати міді (зелений колір).

На рис. 3 а показана золота гривна Стародавньої Греції IV–III ст. до н. е. з бронзовою втулкою, укритаю товстим шаром мінеральних речовин. Поверхня золота вкрита гідроксидами заліза коричневого кольору ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) та брунатно-червоним оксидом міді ( $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ). Мінерали добре ідентифікуються за допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу.

Представлений фрагмент поверхні бронзової втулки на гривні (рис. 3 б), що вкрита забарвленими мінеральними скоринками гідроксидів заліза (чорна стрілка), гідроксидів міді (біла стрілка), гідрокарбонатів міді (зелена стрілка), карбонатів кальцію (синя стрілка). На фото також добре спостерігати диз'юнктивну послідовність виділення мінеральних речовин патини.



а)

б)

Рис. 3. Золота грецька гривна IV–III ст. до н. е.:

а) загальний вигляд;

б) збільшений в 40 крат фрагмент поверхні бронзової втулки

Усі пойменовані мінерали на поверхні цього артефакту є хімічно активними, розчинними у воді й органічних кислотах, а також шкідливими для людської шкіри й можуть викликати різку захисну реакцію організму. При роботі з такими артефактами долоні часто вкриваються темними плямами мінералоорганічних комплексів, які довго не змиваються.

Не тільки бронза, яка щільно вкрита мінеральними скоринками, а й золотий сплав, з якого виготовлена гривна, вкритий шкідливими речовинами – гідроксидами та гідрокарбонатами міді й заліза. Вивчення результатів дослідження хімічного складу золота на поверхні гривни, отримані в результаті емісійного аналізу трьох мікрочастинок металу з її поверхні в електронному мікроскопі (табл. 1), уможливує також підтвердити наявність ознак самоочищення сплаву золота завдяки його поступовій природній перекристалізації.

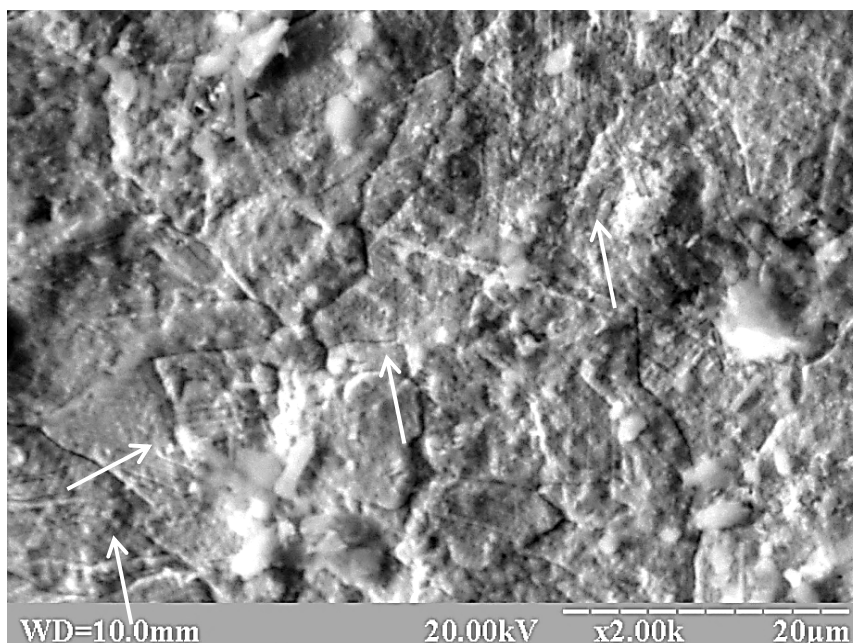
Таблиця 1

Хімічний склад золота на поверхні гривни, %

Хімічний аналіз		Fe	Cu	Ag	Au
номер ділянки	місце проведення				
1	Зовнішня поверхня мікрочастинок	–	1.48	5.62	92.9
2		–	1.74	6.42	91.84
3		–	1.7	6.11	92.19
4	Сліди патини	0.47	0.43	2.78	96.32
5	Патина	6.38	0.36	3.81	89.45
6		2.92	2.50	1.50	93.08
7	Сучасна подряпина на поверхні	–	1.85	6.75	91.40
8	У глибоких шарах металу	–	2.45	8.97	88.58
9		–	2.35	9.09	88.56

Спостерігається відповідність перерозподілу концентрацій домішкових елементів згідно зі схемою, поданою вище (див. *рис. 1*), адже зовнішня частина мікрочастинок (точки 1, 2, 3) містить меншу частку домішок заліза та міді, ніж більш глибокі шари металу (точки 8 і 9).

На *рис. 4* і *5* видно характерні й численні розущільнення металу (білі стрілки), пов'язані з його перекристалізацією, – потрійні точки, порувату структуру, каверни, заповнені мінеральною патиною, сліди розчинення сторонніх пилюватих частинок, що були в первісному сплаві.



*Рис. 4.* Фрагмент зовнішньої поверхні мікрочастинки металу гривни під електронним мікроскопом (x 2000)

Під час протікання природної перекристалізації металу протягом тривалого часу його існування утворилися нові кристали, які зняли первісне механічне напруження на окремих ділянках, що піддавалися механічній обробці – куванню, вигинанню тощо. Внаслідок цього метал втратив первісну пластичність, відтак, вилучення з нього мікрочастинок для проведення досліджень призвело до появи особливої системи кліважу тріщин, яку добре видно (див. *рис. 5*).

Представлені зображення також свідчать про те, що шкідливі речовини не можуть бути повністю видаленими з поверхні артефактів, адже більша їх частина міститься в системі мікротріщин і недоступна для механічного чищення. Отже, пам'ятки історії мають особливу властивість – вони постійно вкриваються новими мінеральними нашаруваннями навіть при незначних змінах температури й вологості в місцях зберігання.

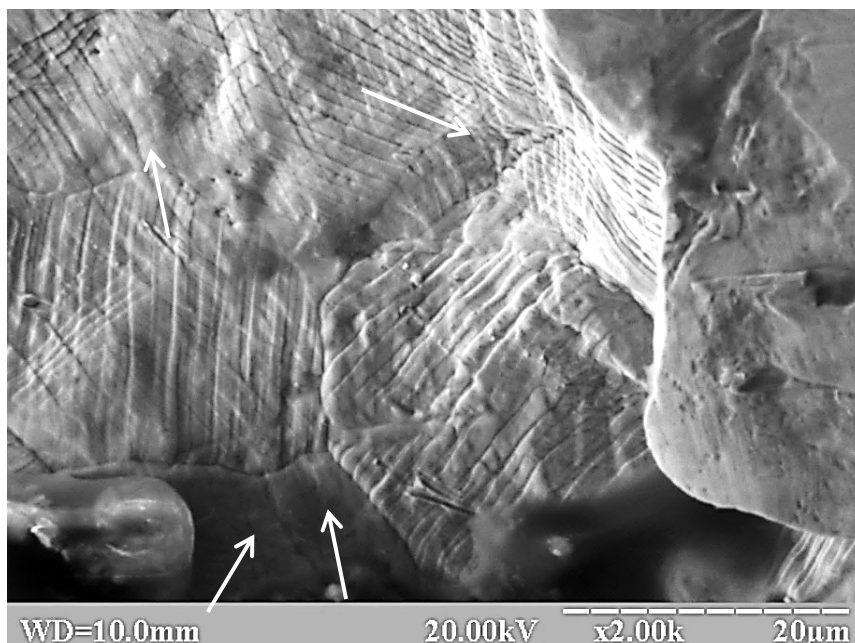


Рис. 5. Фрагмент внутрішньої поверхні мікрочастинки металу гривни під електронним мікроскопом (x 2000)

Ще один приклад, який свідчить про протікання складних структурних і хімічних перетворень у металах протягом історичного часу, описано нижче (рис. 6). Це срібна ювелірна прикраса, що складається з пустотілих кульок із кільцями, які навізані на мотузок (можливо, намисто чи браслет).



Рис. 6. Срібна ювелірна прикраса

Прикраса знайдена в комплексі інших предметів, які за ознаками стилістичної спорідненості та символікою орнаментування можуть бути віднесені до артефактів періоду Київської Русі XII–XV ст. [12]. Діаметр кульок від 14 до 16 мм; вага – 87.7 г. Стан збереження артефакту задовільний. Поверхня суттєво очищена, але частково вкрита мінеральними скоринками гідроксидів і гіросилікатів міді. На одній з кульок нанесено солярний символ і мають місце залишки амальгамного покриття золотом. Прикраса виготовлена в техніці кування, пайки кованих півкуль і гравірування.

Дослідження прикраси проведено за допомогою цифрової оптичної камери з високою розподільчою здатністю, а також з використанням можливостей електронного мікроскопу з вмонтованим емісійним аналізатором хімічного складу, який уможливило вивчати



особливості будови поверхні металу в електронному світлі, виявляти ознаки природної перекристалізації металу та здійснювати визначення концентрацій хімічних елементів на ділянках до 3-х мікронів.



Рис. 7. Фрагмент поверхні прикраси (x 10)

На рис. 7 представлено фрагмент поверхні прикраси, де видно, що артефакт вкритий мінеральними скоринками, які складаються з різних за кольором мінеральних мас яскраво-зеленого та жовто-зеленого забарвлення, що притаманне гідроксидам і гідросилікатам срібла, заліза та міді. Частина скоринок можуть розглядатися як сучасні, що розвинулися на поверхні більш давніх. Мінеральні маси не мають тріщин всихання. Добре помітно, що чищення призвело до майже повної втрати первинних нашарувань мінеральних агрегатів. Більш збережені фрагменти вторинних

нашарувань містяться у від'ємних елементах рельєфу прикраси. Окремі ділянки поверхні забарвлені більш яскравими й, вірогідно, утвореними нещодавно гідроксидами міді.

Дослідження артефакту під електронним мікроскопом в електронному світлі та при невеликих збільшеннях – від 25 до 200 крат (рис. 8; 9), дають змогу чітко виявити особливості просторового розподілу мінеральних наверстувань на поверхні предмета, вказують на характерну структуру поверхні старих металів і підтверджують припущення щодо техніки виготовлення; вказують на характерні вади форми, пов'язані зі способом виготовлення, – пайки кованих напівкуль. Цифрами позначено точки дослідження хімічного складу металевого сплаву.

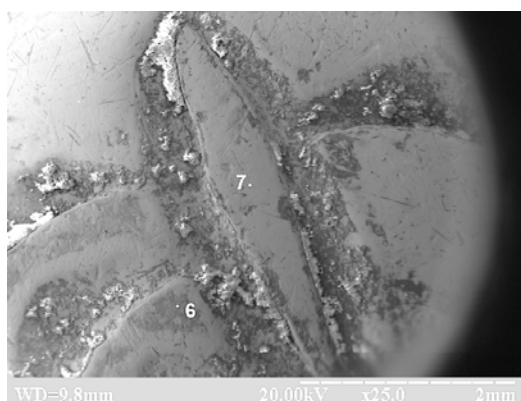


Рис. 8. Поверхня артефакту в електронному світлі (x 25)

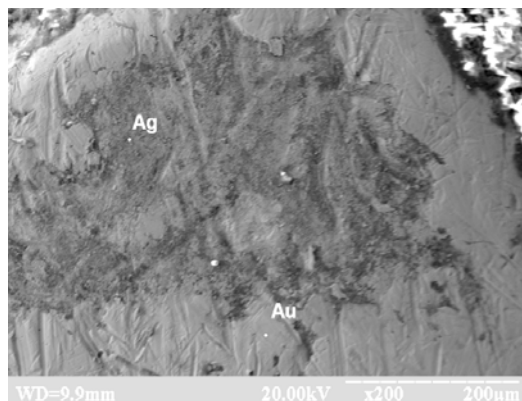


Рис. 9. Поверхня артефакту в електронному світлі (x 200)

Поверхня металу на окремих ділянках вкрита мінеральними утвореннями, які виявляють діелектричні властивості (набувають білого кольору на електронних фото). Мінеральні навішування особливо зручно досліджувати на ділянці, що представляє рельєфне зображення восьмипроменевої розетки (див. *рис. 8*), де в западинках вони найбільш повно представлені. На електронному зображенні ділянки поверхні однієї з куль видно, що патина має темне забарвлення. Це вказує на її часткову електропровідність. Такі властивості при-таманні гідроксидам міді й срібла.

При збільшенні 200 крат (див. *рис. 9*) також виявлено ділянку із вмістом золота, чистота якого дуже висока. Це свідчить про те, що предмет, можливо, був вкритий амальгамним золотом, яке під час використання затерлося.

Дослідження особливостей варіативності хімічного складу металу на різних ділянках поверхні, а також хімічного складу мінеральних утворень (*табл. 2*), підтверджує гіпотезу про те, що поверхневі мінеральні скоринки утворилися внаслідок поступового процесу міграції іонів-домішок (міді, арсену, заліза) зі срібного сплаву, який відбувався протягом тривалого часу. На ділянці поверхні, яка була слабо очищеною від патинок утворень, концентрація міді є досить низькою. На ділянках більш очищених, де плівка самоочищеного металу не збереглася, концентрація міді, заліза та арсену вища, що свідчить про природність процесу обміну іонами між металевим сплавом і мінеральним оточенням предмета.

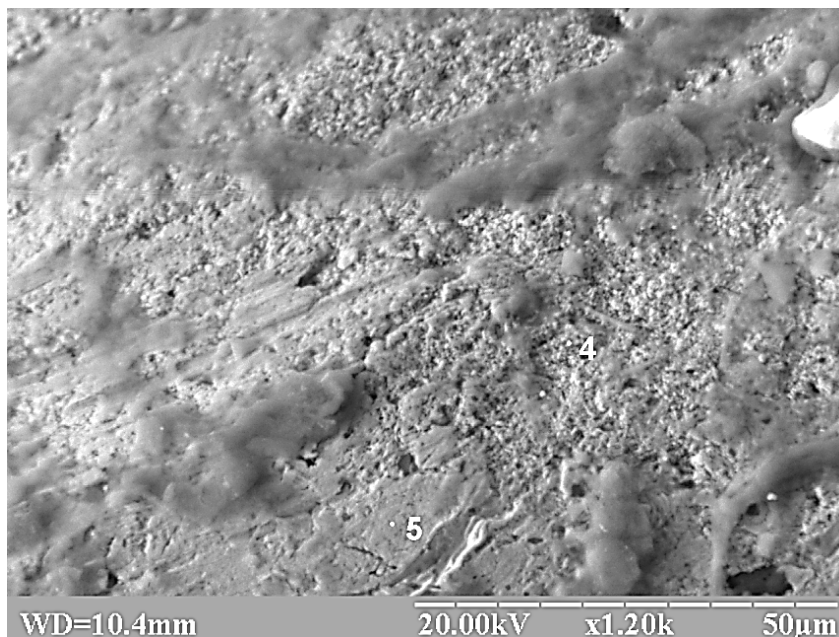
Таблиця 2

**Хімічний склад срібного сплаву  
на поверхні ювелірного виробу, %**

Хімічний аналіз		Cu	Ag	Au	Fe	As
номер ділянки	місце проведення					
1	Поверхня добре очищеного металу без золотого покриття	3.98	95.97	0.05		
2	Поверхня металу під патиною	6.72	30.52	62.76	-	-
3		0.88	12.19	86.93		
4		1.45	12.98	85.57		
5		1.93	17.02	81.05		
6		1.33	27.53	71.14		
7		0.75	7.23	92.02		
8		2.70	41.48	53.93		
9	Поверхня металу, вкрита патиною	25.27	73.37			1.36
10		32.39	62.53			5.08
11		36.10	62.11			1.79
12		40.90	50.95			8.15

Хімічний склад металу в точках, позначених в *табл. 2* цифрами 2–7, визначений на ділянці, де утворення патини були сколоті, а поверхня металу майже не була шліфованою. Метал містить найменший вміст міді. Це пояснюється переносом іонів з поверхні сплаву (його "самоочищення" під час перекристалізації) в мінеральні утворення, які його перекривають. Особливістю сплаву є значний вміст арсену (миш'яку), який також виявляє здатність до виштовхування зі срібного сплаву при тривалій перекристалізації. Його концентрація в сріблі є дуже незначною і на очищених частинах поверхні ювелірного виробу не діагностується або рідко спостерігається як сліди на добре очищених ділянках поверхні ювелірної прикраси. Водночас в патині арсен накопичується у досить великих кількостях (точки 9–12). Наявність домішок арсену в металі також є свідомством її автентичності, адже цей хімічний елемент зустрічається в рудах із деяких родовищ срібла, однак із сучасних сплавів подібні домішки видаляють.

Процес утворення патини є безпосередньо пов'язаним з природним старінням і перекристалізацією срібного сплаву протягом тривалого часу існування предмета. Своєрідним є також рельєф поверхні металу ювелірного виробу в тих місцях, де мінеральна скоринка була відколотою. Він характеризується специфічною шорсткістю й зернистістю, має каверни, де спостерігаються сліди розчинених сторонніх мінеральних мікрочастинок. На деяких ділянках поверхні збереглися вдавнені обробним інструментом дрібні уламки кварцу, оточені патинними виділеннями (*рис. 10*).



*Рис. 10.* Фрагмент поверхні металу ювелірного виробу під мікроскопом (x 1200)

Ще один приклад, який демонструє загальну особливість металів у артефактах історії – їх самоочищення під час природних змін внутрішньої структури. На *рис. 11* представлено невеликий сталевий скіфський меч (акінак) з ножами.

Виготовлення цього предмета пов'язане з куванням гарячого металу – сталі, унаслідок чого він витягується та перенапружується. Охолодження кованого металу здійснюється прискореним методом – зануренням розпеченого металу в холодну воду або олію. Такий спосіб закалювання передбачає збереження механічного напруження металу в холодному стані.

Тривале існування меча протягом майже двох тисячоліть є причиною повного самоочищення перенапруженої сталі, з якої виготовлено лезо, від домішкових хімічних елементів і, в такий спосіб, при хімічному аналізі заліза, ми діагностуємо хімічно чисте залізо без будь-яких сторонніх домішок.

Особливу увагу слід звернути на питання безпеки при роботі з пам'ятками культури, оскільки шкідливі домішки, які виявляються на поверхні предметів і перебувають у вигляді розчинних хімічних сполук, у контакті зі шкірою можуть вступати в хімічні реакції з утворенням небезпечних речовин і становити значну загрозу здоров'ю. До того ж, видалення цих сполук шляхом механічного чищення поверхні або її промивання є майже неможливим, адже вони сконцентровані в мікротріщинах і мікрокавернах металів. При зовнішньому контакті з вологим повітрям ці домішки легко виходять на поверхню.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що навіть антикварні металеві речі, які виготовлені в недалекому минулому (біля 100 років тому) можуть бути небезпечними при звичайному використанні за призначенням. Це срібний посуд, мідна та бронзова меблева фурнітура, старі ювелірні прикраси тощо.

**Висновки.** Доведено можливість ідентифікації автентичних артефактів історії за особливостями розподілу хімічних домішок на їх поверхні, а також на основі вивчення структурних ознак будови мінеральних скорінок патини. Дослідження особливостей розподілу



*Рис. 11.* Скіфський меч  
II–I ст. до н. е.

основних і домішкових хімічних елементів на поверхні та під поверхнею предметів за допомогою оптичних і електронних мікроскопів уможливило встановити суттєву відмінність між історичними пам'ятками та їх сучасними підробками під час проведення експертизи.

Питання, пов'язані з вивченням загроз хімічного ураження антикварними металевими речами, ще не були темою спеціальних досліджень фахівців, тому є актуальними й потребують, на наш погляд, подальшого дослідження.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шульце Г. Металлофизика. М. : Мир, 1971. 503 с.
2. Баландин Г. Ф. Формирование кристаллического строения отливок. Кристаллизация в литейной форме. М. : Машиностроение, 1973. 288 с.
3. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах. М. : Metallurgiya, 1972. 160 с.
4. Батырев В. А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ. М. : Metallurgiya, 1982. 188 с.
5. Скотт В., Лава Г. Количественный электронно-зондовый микроанализ. М. : Мир, 1986. 352 с.
6. Смирнова А. В., Кокорин Г. А., Полонская С. М. Электронная микроскопия в металловедении. М. : Metallurgiya, 1985. 192 с.
7. Хамайко Н., Онопрієнко Н. Застосування рентгенографічного методу для дослідження археологічного металу поганої збереженості : зб. наук. пр. щорічної наук.-практ. конф. в Національному музеї історії України. Київ, 2016. С. 199—205.
8. Eugster O., Kramers J., Krähenbühl U. Detecting forgeries among antique gold objects using the U,Th-4He dating method. *Archaeometry* 51. 2009. P. 672—681.
9. Eugster O., Niedermann S., Thalmann C., Frei R., Kramers J., Krähenbühl U., Liu Y.Z., Hofmann B., Boer R.H., Reimold W.U., and Bruno L. Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold. *J. Geophys. Res.* 100. 1995. N. B12. P. 24677—24689.
10. Мінжулін О. І. Реставрація творів з металу. Київ : Спалах, 1998. 230 с.
11. Страумал Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен. М. : Наука, 2003. 327 с.
12. Рыбаков Б. А. Киевская Русь и русские княжества XII—XIII вв. М. : Наука, 1982. 589 с.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2017.

*Indutny V., Merezko N., Pirkovich K. Safety of cultural monuments from metals.*

**Background.** Referring to the knowledge of physics of metals one can identify the nature of the processes that occur in materials during the transition from the molten to solid state, phase transformations of substance in complex physical and chemical processes and also structural and material changes in metals that occur during a long time of their existence. This knowledge is important for applications in practical authenticity expertise of the ancient history artifacts and during the restoration work.

*The aim* of the study is to diagnose the natural transformation of metals and metal alloys during long time storage and explain the nature of gradual recrystallization of metals in the artifacts of ancient history. Special attention is given to safety when working with cultural monuments.

**Material and methods.** Analytical researches of cultural monuments of metals were conducted on their surfaces with an optical microscope, scanning electron microscopy and X-ray microprobe analysis. We studied some particles of metal that were taken from the surface of the item at various places.

**Results.** The results of analytical researches of cultural monuments of different chronological periods, which are made of copper, iron, gold and silver were presented. We studied the microstructure and chemical composition of minerals of patina on the cultural monuments from metals. In particular, it was found that the gold hryvna of ancient Greece IV-III century BC is covered with harmful substances – hydroxides and hydrogen carbonates of copper and iron. The authors researched the minerals of patina on the silver jewelry of Kievan Rus XII-XV period, confirmed the gradual migrations of the impurity ions (copper, arsenic, iron) from the silver alloy, which lasted for a long time. Thus, the formation of patina is directly associated with the natural aging and recrystallization of metal alloy during a long time of its existence.

**Conclusion.** The possibility of identification of authentic history artifacts by the features of distribution of chemical admixtures on their surfaces and by studying the structural features of the structure of the mineral crusts of patina was proved. Observation of these features allows experts to see a significant difference between the historical monuments and their modern forgeries.

Particular attention should be given to the danger associated with the work of experts and restorers. Harmful admixtures that are found on the surface of the items and are in the form of soluble chemical compounds, contacting the skin can enter into chemical reactions and form chemically dangerous substances and pose a significant threat to human health.

*Keywords:* cultural monuments from metals, microstructure, chemical composition, admixtures, authenticity.

## REFERENCES

1. *Shul'ce G.* Metallofizika. M. : Mir, 1971. 503 s.
2. *Balandin G. F.* Formirovanie kristallicheskogo stroenija otlivok. Kristallizacija v litejnoj forme. M. : Mashinostroenie, 1973. 288 s.
3. *Grabskij M. V.* Struktura granic zeren v metallah. M. : Metallurgija, 1972. 160 s.
4. *Batyrev V. A.* Rentgenospektral'nyj jelektronno-zondovyj mikroanaliz. M. : Metallurgija, 1982. 188 s.
5. *Skott V., Lava G.* Kolichestvennyj jelektronno-zondovyj mikroanaliz. M. : Mir, 1986. 352 s.
6. *Smirnova A. V., Kokorin G. A., Polonskaja S. M.* Jelektronnaja mikroskopija v metallovedenii. M. : Metallurgija, 1985. 192 s.
7. *Hamajko N., Onoprijenko N.* Zastosuvannja rentgenografichnogo metodu dlja doslidzhennja arheologichnogo metalu poganoi' zberezhenosti : zb. nauk. pr. shhorichnoi' nauk.-prakt. konf. v Nacional'nomu muzei' istorii' Ukrai'ny. Kyi'v, 2016. S. 199—205.
8. *Eugster O., Kramers J., Krähenbühl U.* Detecting forgeries among antique gold objects using the U,Th-4He dating method. *Archaeometry* 51. 2009. P. 672—681.
9. *Eugster O., Niedermann S., Thalmann C., Frei R., Kramers J., Krähenbühl U., Liu Y.Z., Hofmann B., Boer R.H., Reimold W.U., and Bruno L.* Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold. *J. Geophys. Res.* 100. 1995. N. B12. P. 24677—24689.
10. *Minzhulin O. I.* Restavracija tvoriv z metalu. Kyi'v : Spalah, 1998. 230 s.
11. *Straumal B. B.* Fazovye perehody na granicah zeren. M. : Nauka, 2003. 327 s.
12. *Rybakov B. A.* Kievskaja Rus' i russkie knjazhestva XII–XIII vv. M. : Nauka, 1982. 589 s.