

Комбинированный анализ элементного состава и микроструктуры подлинных и поддельных монет из медного сплава*

Л.Бартоли, Дж.Агрести, М.Маскальчи, А.Менкалья, И.Качьяри, С.Сьяно

Рассмотрено применение новых бесконтактных методов анализа материала для определения археометаллургических характеристик монет из медного сплава, принадлежащих Национальному музею археологии Флоренции. Методами лазерно-плазменной спектроскопии (ЛПС), времяпролетной нейтронной дифрактометрии, а также трехмерной видеомикроскопии и электронной микроскопии всесторонне исследованы три предположительно аутентичные римские монеты и три гипотетически поддельные имитации. Конечной целью проведенного анализа был сбор данных для объективного отделения подлинных римских образцов от более поздних подделок. Исследования показали, что перечисленные методы предоставляют количественную информацию по составу монет и их текстуре, которая неразрывно связана с процессами производства и старения медных сплавов.

Ключевые слова: лазерно-плазменная спектроскопия, дифракция нейтронов, археометаллургия, медный сплав.

1. Введение

Композиционный и микроструктурный анализ археологических изделий из медных сплавов дает информацию о древних процессах изготовления и старении декоративных и утилитарных предметов металлургического производства прошлого. Инновационная бесконтактная технология, исключающая какие-либо повреждения образца, предоставляет надежные и практичные способы проведения таких археометаллургических исследований, которые постепенно замещают традиционные подходы, основанные на взятии образца материала. Бесконтактный анализ может быть распространен на весь артефакт, что играет важную роль в эволюции методов описания и оценки объектов культурного наследия.

Для изучения малых объектов, таких как монеты, статуэтки, драгоценности и прочее, микродеструктивный и недеструктивный методы представляют отдельный интерес. Среди этих методов лазерно-плазменная спектроскопия (ЛПС, LIPS) и времяпролетная нейтронная дифрактометрия (ВПНД, TOF-ND) являются собой два дополняющих друг друга подхода, которые позволяют получать количественные данные о поверхности и объеме соответственно.

ЛПС является микроаналитическим методом исследования элементного состава (размер типового пятна абляции менее 100 мкм), инвазивность которого в большинстве случаев пренебрежимо мала [1]. Процедура измерения относительно проста и быстра и не требует какой-либо подготовки образца. Этот метод был предложен как универсальный аналитический инструмент для характеристики пигментов, металлических сплавов, стекол и керамики [2, 3]. Использование ЛПС для исследования древних артефактов из мед-

ных сплавов является, похоже, единственным методом, который позволяет измерять поверхностное обогащение и обеднение металлов сплава [4]. Альтернативные методы, такие как рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (SEM-EDX) и метод рентгенопротонного излучения (PIXE) обеспечивают очень низкий уровень проникновения, а рентгенофлуоресцентный метод (XRF) вообще не обеспечивает разрешения по глубине. Количественные профили распределения элементов по глубине, которые можно получить при помощи ЛПС, действительно являются лучшим решением для археометаллургических исследований артефактов из медных сплавов [4, 5].

ВПНД представляет собой неразрушающий аналитический метод, с помощью которого по глубине проникновения тепловых нейтронов получают точные данные о составе и микроструктуре образца, усредненные по большим объемам измерения (до нескольких кубических сантиметров). Применение этой технологии представляет интерес в случае артефактов, изготовленных с использованием закалки и отжига, поскольку уточнение дифракционных образцов и реконструкция полюсных фигур позволяют получать информацию о процессе производства.

ВПНД впервые была предложена для характеристики металлических археологических объектов в 2002 г. [6], и с тех пор во многих работах была подтверждена ее надежность для количественного многофазного анализа текстуры и остаточных напряжений [7–9]. Помимо этого, ВПНД применялась в аутентификационных исследованиях, основанных на сравнении составов [10], а также для определения различий между чеканными и литыми монетами [11, 12]. В любом случае этот подход еще ожидает своего широкого применения в аутентификационной практике.

В настоящей работе для проверки аутентичности монет протестированы возможности описанных выше методов, а также возможности 3D-видеомикроскопии и газового ретроного электронного микроскопа (ГРЭМ)* (ESEM, environ-

* Доложена на конференции «Оптика лазеров». Санкт-Петербург, Россия, 2010. Перевод с англ. В.В.Кошечкиной.

L.Bartoli, J.Agrresti, M.Mascalchi, A.Mencaglia, I.Cacciari, S.Siano. Istituto di Fisica Applicata «N.Carrara», IFAC-CNR, Sesto Fiorentino (FI), Italy; e-mail: S.Siano@ifac.cnr.it

* Устоявшегося словосочетания нет, поэтому для перевода использовался именно этот оборот, отражающий главную особенность прибора: возможность помещать образец не в вакуум, а в некую газовую среду и исследовать в естественных условиях (прим. перев.).



Рис.1. Лицевая и оборотная стороны исследованных монет.

mental scanning electron microscope). Три подлинные и три поддельные монеты из медных сплавов из Национального археологического музея Флоренции были предварительно классифицированы на основе нумизматических критериев. Затем были всесторонне исследованы состав, микроструктура и морфология этих монет, чтобы оценить возможность получения объективных критериев отличия оригинальной продукции Римских монетных дворов от подделок.

2. Материалы и методы

Набор исследованных монет представлен на рис.1. Они были отобраны из римской коллекции Медичи – Лоррена Национального археологического музея Флоренции, происхождение которой неизвестно. Исследование иконографии и подписей позволило эксперту-нумизмату классифицировать монеты как сестерции императора Нерона (54–68 гг. н.э.). Кроме того, их вес (варьирующийся в интервале 20–31 г) оказался сравним с чеканкой Нерона, которую обычно позиционируют вблизи 25 г.

Согласно визуальному и тактильному исследованиям контуров, шероховатости надписей и другим морфологическим особенностям было сделано предположение, что монеты C_{I-III} являются подлинными, а C_{1-3} – копиями, изготовленными в последние пять веков. Это заключение об исторической и эмпирической аутентификации, полученное с нумизматических позиций, послужило началом отсчета исследования, которое должно было подтвердить или опровергнуть его с точки зрения материального анализа.

Состав сплава для шести монет определялся с помощью ЛПС, тогда как ВПНД использовалась для получения характеристики фазы и текстуры предположительно фальшивых монет (C_{1-3}). Кроме того, 3D-видеомикроскопия и некоторые исследования при помощи ГРЭМ были направлены на поиск каких-либо отметок инструмента, которые можно было бы связать с процессом производства. Так, в частности, мы исследовали возможности этих технологий, с тем чтобы отличить чеканные и литые монеты.

Измерения ЛПС проводились с использованием самодельного портативного устройства, снабженного компактным Nd:YAG лазером (1064 нм) с электрооптическим затвором и четырьмя компактными спектрометрами Церни–Турнера (AvaSpec-2048 FT, Avantes) с линейными детекторами на ПЗС-массивах, работающими в диапазоне 200–630 нм с разрешением 0.06 нм. Детальное описание инструмента, а также его калибровки и точности для ко-

личественного анализа двойных, тройных и четверных медных сплавов (Cu, Sn, Zn, Pb) можно найти в [4].

Количественный химический анализ каждой монеты проводился путем измерения профилей распределения элементов по глубине, полученных в результате действия нескольких тысяч лазерных импульсов. В типовом случае после первоначальной флуктуации количества элемента, зависящего от коррозии или наличия покрытий, глубокий профиль постепенно приближается к практически постоянному значению, по которому и определяют элементный состав в объеме [4, 5].

Измерения ВПНД трех предположительно поддельных монет проводились на INES (Italian Neutron Station at ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, UK) [13, 14]. Полученные дифрактограммы анализировались полнопрофильным методом Ритвелда в пакете GSAS* [15], чтобы получить количественную многофазную характеристику. Кроме того, на основе ряда измерений, проведенных с использованием гониометра Эйлера, и уточнения данных в пакете MAUD** были рассчитаны реконструированные полюсные фигуры*** [16]. Подробности применения метода ВПНД можно найти в цитируемой литературе.

Наконец, были проведены трехмерные исследования поверхности монет, а также исследования электронным микроскопом. Для этих целей использовались самодельный видеомикроскоп и коммерческий ГРЭМ. 3D-видео-микроскоп был снабжен подвижной оптической головкой с установленными в ней объективом и ПЗС-камерой, что позволило воссоздать трехмерную модель исследуемой поверхности посредством так называемого метода «форма из фокуса» (shape from focusing technique) [17]. Поле зрения инструмента составило 5×5 мм при вертикальном разрешении ~10 мкм.

* General Structure Analysis System – пакет программ для количественного анализа распределения рентгеновских лучей и нейтронов, дифрагировавших на порошковых образцах кристаллов; <http://tutenti.unife.it/chiera.dalconi/Homepage/GSAS-EXPGUI.pdf> (прим. перев.).

** Program for analysis of materials using diffraction, based on the Rietveld refinement method (Wikipedia, eng) – программа для анализа материалов при помощи дифракции, основанная на методе Ритвелда (прим. перев.).

*** Полюсные фигуры (pole figures) – стереографическая проекция полюсов определенного семейства плоскостей {hkl} во всех зернах поликристалла на выбранную плоскость образца (металлургический словарь, <http://www.metaltrade.ru/abc/words/2123.htm>).

3. Результаты

Для каждой монеты было снято от двух до четырех ЛПС-профилей распределения элементов по глубине в различных областях. Оказалось, что монеты C_{I-III} и C_1 сделаны из чистой латуни (Cu–Zn), а C_2 и C_3 – из четырехкомпонентного (Cu–Zn–Sn–Pb) и трехкомпонентного (Cu–Zn–Pb) сплавов. Колебания состава вплоть до пятикратного отличия наблюдались для монет C_{I-III} и C_1 , в то время как профили $C_{2,3}$ были относительно стабильными. Некоторые наглядные примеры профилей распределения Zn по глубине показаны на рис.2. Видно значительное поверхностное истощение (обесцинкование) у монет C_{III} и C_1 ,

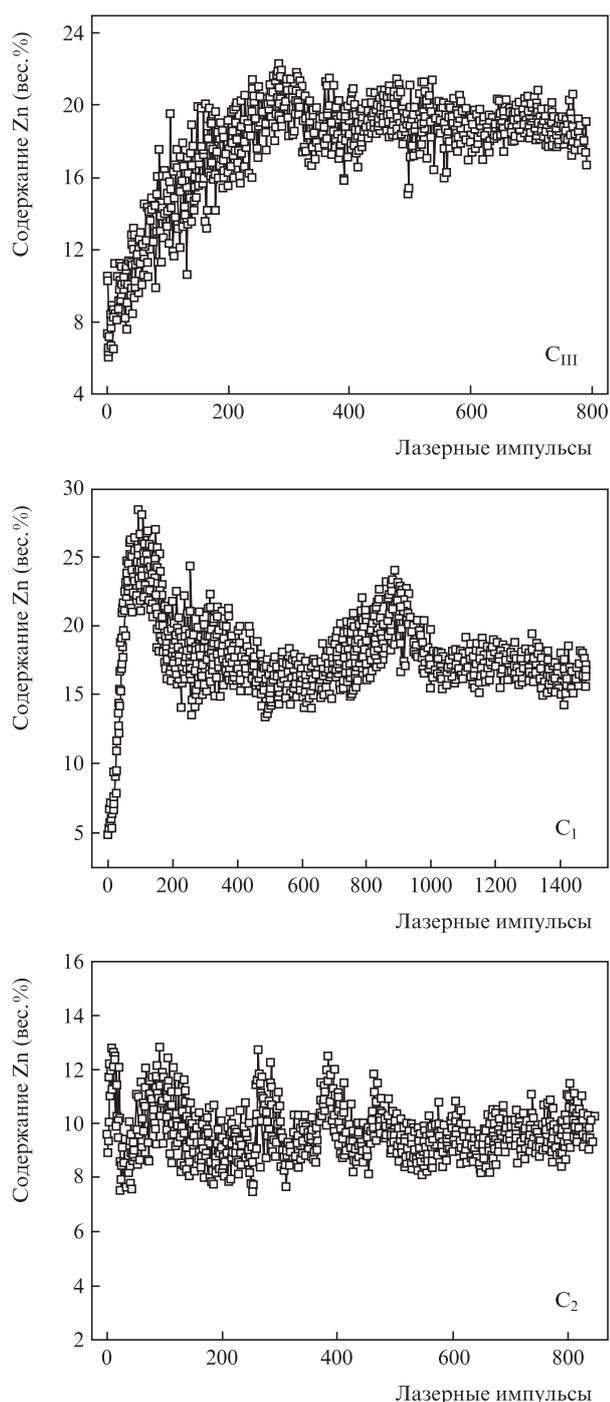


Рис.2. Профили распределения цинка по глубине, полученные при помощи ЛПС, для монет C_{III} , C_1 и C_2 .

Табл.1. Состав сплава монет, полученный на основе профилей распределения элементов по глубине.

Образец	Zn (вес.%)	Pb (вес.%)	Sn (вес.%)
Монета C_I	17.5 ± 1.1	–	–
Монета C_{II}	17.4 ± 0.9	–	–
Монета C_{III}	18.9 ± 0.9	–	–
Монета C_1	17.1 ± 1.0	–	–
Монета C_2	9.5 ± 0.7	3.0 ± 0.4	3.1 ± 0.3
Монета C_3	13.7 ± 0.6	1.1 ± 0.3	–

тогда как для концентрации Zn в C_2 характерны только умеренные колебания около 9.5 вес.%. Во всех случаях после нескольких сотен лазерных импульсов концентрация Zn выходит практически на постоянный уровень и колеблется вокруг него. Этот уровень можно считать соответствующим объемному составу.

Количественное объемное содержание металлов сплава определялось на основе профилей распределения по глубине из рис.2 и по другим схожим насыщающимся профилям, измеренным для остальных монет, путем усреднения концентраций Zn, Sn и Pb, полученных за последние несколько сотен лазерных импульсов. Как следует из табл.1, схожие составы с содержанием Zn 17–19 вес.% обнаружены для монет C_{I-III} и C_1 , в то время как для $C_{2,3}$ результаты оказались иными.

Фазовый анализ монет C_{1-3} выполнен методом Ритвелда для соответствующих нейтронных дифрактограмм; определены фазы α (Cu), Pb и куприта (Cu_2O). Для двойных медных сплавов рассчитанный параметр решетки α (Cu)-фазы позволяет определить содержание металлов сплава на основе удобных калибровочных кривых, связывающих параметр гранцентрированной кубической решетки со степенью сплавления [7, 14]. Этот же метод можно расширить и на освинцованные двойные сплавы (обычно называемые тернарными сплавами), поскольку во время отвердевания металла Pb отделяется как независимая фаза, т.е. он является несмешиваемым в твердой фазе. Однако метод ВПНД нельзя калибровать для четверных сплавов (Cu–Sn–Zn–Pb), поскольку не существует возможностей разделения влияния Zn и Sn на параметр решетки.

Сравнение результатов по элементам, полученных методами ЛПС (табл.1) и ВПНД (табл.2), для монет C_{1-3} показывает очень хорошее согласие. Значения весового процента можно считать практически одинаковыми, если принять во внимание экспериментальные ошибки ЛПС и типовую чувствительность ВПНД, составляющую ~0.5 вес.% [7, 14]. Легко показать, что согласие полученных данных по параметру решетки распространяется также на четверной сплав монеты C_2 . Таким образом, мы имеем перекрестную оценку этих двух инновационных методов анализа.

Помимо информации о составе сплава, ВПНД также позволяет количественно оценить минеральную составляющую и наличие статистических преимущественных ориентаций зерен (текстуру). Как следует из табл.2, только

Табл.2. Фазовый и элементный состав монет C_{1-3} , полученный методом Ритвелда.

Образец	a (Å)	Cu (вес.%)	Zn (вес.%)	Pb (вес.%)	Cu_2O (вес.%)
Монета C_1	3.656	81.1	18.2	–	1.2
Монета C_2	3.651	Cu-сплав 97.4 вес.%		2.6	–
Монета C_3	3.647	85.3	14.7	0.7	–

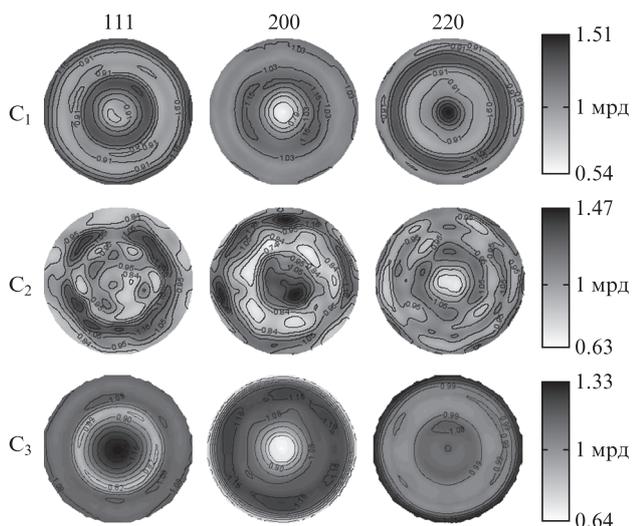


Рис.3. Реконструированные полюсные фигуры для монет C_{1-3} (мрд – произведение случайных распределений).

C_1 обладает подходящим составом для оксида меди (куприта), который является ключом к определению длительного старения во влажной среде.

Реконструированные полюсные фигуры предположительно подольных монет (C_{1-3}) показаны на рис.3. На монете C_1 видно волокно (100), параллельное нормали к монете, что является типовым компонентом текстуры при неаксиальном сжатии гранцентрированной кубической решетки. Это с очевидностью говорит о том, что монета чеканная и получена путем сжатия между двумя штампами. Слабая (100) волоконная текстура также была обнаружена у монеты C_3 , в то время как C_2 обладает слабой кубической текстурой. Эти особенности позволяют определить, подвергалась ли монета ударному воздействию или же она, скорее всего, была изготовлена в литейной форме. Действительно, кубическая текстура обычно формируется во время процесса отвердевания объектов с плоской геометрией.

С целью выявления морфологических особенностей, характерных для процесса чеканки, надписи на всех монетах были исследованы при помощи трехмерной видеомикроскопии и ГРЭМ. Для монет C_1 , C_{III} , C_1 и C_3 получены хорошо читаемые трехмерные микрорельефы, тогда как на монете C_{II} обнаружены наслоения, которые изменили края букв. На рис.4 показаны изображения букв А и М на монетах C_1 и C_2 . У первой буквы форма достаточно расплывчатая с многочисленными контурами, в то время как вторая имеет ровный и четкий единственный контур.

ГРЭМ также использовался для проведения полного микроморфологического сравнения. Так, например, на рис.5 сравниваются элементы надписей на монетах C_{II} и C_2 , при этом наблюдаются различия, схожие с рассмотренными выше. Однако однозначные идентификации мельчайших деталей можно получить только путем измерения поперечного профиля. С этой точки зрения трехмерная видеомикроскопия имеет преимущества перед электронной, хотя и обеспечивает меньшую область увеличения. На рис.6 показан двумерный профиль монеты C_1 вдоль белой линии с рис.4, на которой уровень рельефа изменяется с шагом, меняющимся в диапазоне 10–150 мкм. Похожие «ступенчатые» микроструктуры вместе с мелкими упрочняющими краями и другие элементы были обнаружены также на монетах C_{I-III} и C_3 , что подтверждает их чеканку.

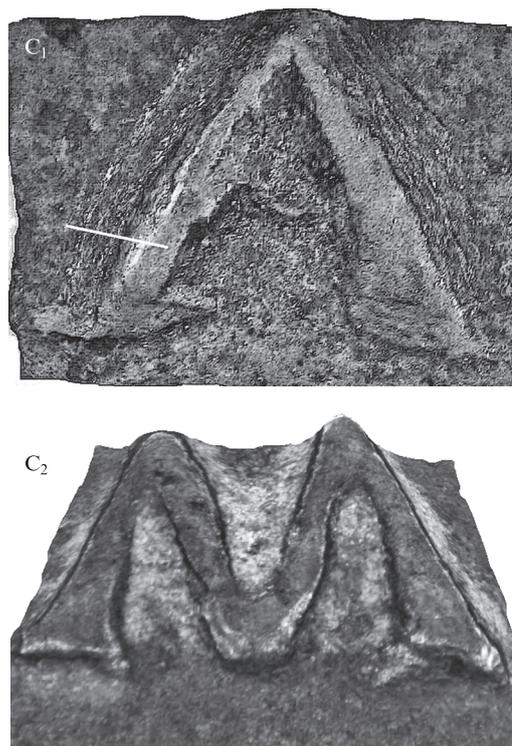


Рис.4. Трехмерные изображения двух букв на монетах C_1 и C_2 .

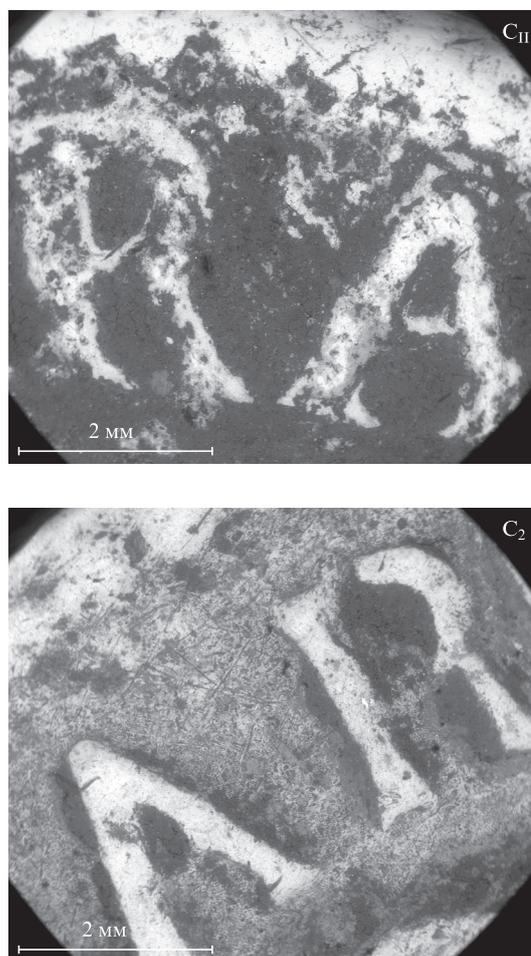


Рис.5. Сравнение надписей на монетах C_{II} и C_2 .

4. Обсуждение и выводы

Приведенные в предыдущем разделе данные о материале содержат важную информацию для оценки аутентичности исследуемых монет. Монеты C_{I-III} состоят из чистой латуни с содержанием цинка около 17–19 вес.%, что согласуется с известным составом сестерциев Нерона. В частности, в латуни для монет (*orichalcum*), появившейся во времена ранней Римской империи, содержание цинка составляло примерно 20–25 вес.% и стало снижаться с началом правления Нерона [18].

Исследования при помощи трехмерной видеомикроскопии и ГРЭМ позволили выявить набор микроморфологических особенностей (рис.4–6), которые можно интерпретировать как следы вибрации штампа при чеканке или отметины от многочисленных ударов. Эти особенности служат объективным доказательством тезисов нумизматической аутентификации, даже если сочетание состава и процесса чеканки само по себе не может рассматриваться как доказательство аутентичности. Приведенный выше анализ также предоставляет важную информацию о старении металла.

Монеты C_{I-III} обладают широкими и структурированными композиционными профилями. Как было продемонстрировано выше, это сочетается с их археологическим происхождением, тогда как в артефактах из современных сплавов обычно наблюдаются только средние и/или локализованные поверхностные модуляции состава [5]. Помимо типового профиля цинка, который демонстрирует значительное и достаточно глубокое обесцинкование (как у монеты C_{III} на рис.2), для монет C_{I-III} наблюдались также и более сложные изменения, включая фазы истощения и обогащения. В качестве примера на рис.7 показан профиль распределения Zn для C_I , который очень похож на соответствующий профиль для C_I , представленный на рис.2, но без установления стабильного объемного содержания Zn. В любом случае для монет C_{I-III} амплитуда и диапазон изменений содержания Zn были значительно больше, чем для монет C_2 (рис.2,б) и C_3 . Это еще одно существенное доказательство в пользу аутентичности монет C_{I-III} .

Монеты C_{1-3} были изучены при помощи микроскопии, ЛПС и ВПНД. Последний из перечисленных методов обеспечил данные по составу, практически совпадающие с данными ЛПС, а также доказал очевидность того, что C_1 и C_3 были отчеканены, поскольку для них характерна структура волокна (100), которая однозначно ассоциируется с однонаправленными механическими деформациями металлов с гранцентрированной кубической решеткой. Наобо-

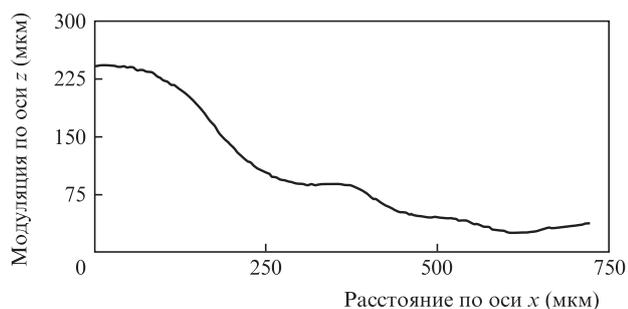


Рис.6. Двумерный профиль, полученный из трехмерного профиля рельефа буквы А на монете C_1 в месте белой линии на рис.4. Он показывает необычную модуляцию, произведенную пуансоном во время чеканки.

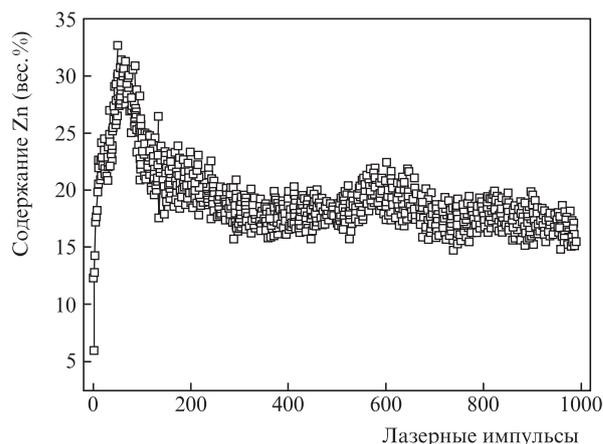


Рис.7. Профиль распределения цинка по глубине для монеты C_1 .

рот, только слабая кубическая структура была обнаружена в C_2 , и это доказывает, что монета была изготовлена в специально изготовленной литейной форме, а следовательно, является поддельной. Также ее состав не соответствует типовому составу сестерциев Нерона, несмотря на существенное разнообразие композиционного состава древних медных сплавов, что, заметим снова, не позволяет просто использовать подобный результат в качестве критерия аутентичности. С другой стороны, несоответствия состава подкрепляют объективные доказательства того, что представленный артефакт является поддельным. Кроме того, как показано на рис.2, профиль распределения Zn в C_2 практически ровный, т.е. металл не проявляет каких бы то ни было признаков коррозионного процесса.

Несмотря на то что C_3 была отчеканена, содержание цинка в ней меньше, чем в C_{I-III} , и профили Zn только умеренно модулированы. Это позволяет заключить, что C_3 может являться образцом многочисленных подделок последних столетий, полученных с использованием современных копий с древних пуансонов.

Наконец, очень интересна информация по C_1 , противоречащая нумизматической интерпретации, которая была классифицирована как поддельная. Помимо определения следов ударного воздействия средствами ВПНД, состав и глубинные профили указывают на аутентичность монеты. Ее состав крайне близок к составу монет C_{I-III} , а профили распределения цинка по глубине (рис.2) обладают сильными начальными модуляциями, очень схожими с поведением профилей монеты C_1 на рис.7, которые стабилизируются в объеме только после нескольких тысяч лазерных импульсов, что соответствует глубине в несколько сотен микрон.

В заключение отметим, что в настоящей работе предположительно впервые сообщается о новом комбинированном подходе к аутентификации древних монет из медных сплавов, основанном на неинвазивных аналитических методах, таких как ВПНД, ЛПС, ГРЭМ и трехмерная видеомикроскопия. Комбинация этих методов обеспечивает весьма эффективный способ получения информации о процессе производства, составе и коррозионных явлениях, связанных со старением.

Вне всякого сомнения, ВПНД представляет собой наиболее изящный способ узнать, была ли монета отчеканена. С другой стороны, оборудование для этого метода труднодоступно и очень дорого. По этой причине в работе

также использовалась 3D-микроскопия, поскольку она может явиться приемлемой альтернативой ВПНД в разделении литых и чеканных монет. 3D-видеомикроскопия позволяет распознавать и измерять отметки штампов, которые обычно очень трудно однозначно идентифицировать при использовании обычной оптической микроскопии, равно как и электронной микроскопии. Состав и следы коррозии легко определяются посредством ЛПС, микроаналитического метода, который обладает мощным потенциалом для археологических исследований.

Следующие работы будут посвящены доказательству эффективности весьма упрощенных протоколов аутентификации, полностью основанных на использовании портативных оптоэлектронных аналитических инструментов.

Работа выполнена при поддержке Тосканского региона по проекту TEMART, который финансировался в рамках оперативной региональной программы CReO/FESR 2007–2013. Авторы также выражают благодарность нумизматическому эксперту Римского управления археологией д-ру Fiorenzo Catalli (Roma's Superintendence of Archaeology) за отбор и предварительную классификацию исследованных монет.

- Miziolek A.W., Palleschi V., Schecter I. *Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications* (Cambridge: University Press, 2006).
- Anglos D., Couris S., Fotakis C. *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1025 (1997).
- Colao F., Fantoni R., Lazić V., Spezzicchio V., *Spectrochim. Acta B*, **57**, 1219 (2002).
- Agresti J., Mencaglia A.A., Siano S. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 2255 (2009).
- Siano S., Agresti J., Bartoli L., Mencaglia A.A., Rastrelli A., Miccio M. *Nuovo Cimento B*, **124**, 671 (2009).
- Siano S., Kockelmann W., Bafile U., Celli M., Iozzo M., Miccio M., Moze O., Pini R., Salimbeni R., Zoppi M. *Appl. Phys. A*, **74**, S1139 (2002).
- Siano S., Bartoli L., Santisteban J.R., Kockelmann W., Daymond M.R., Miccio M., De Marinis G. *Archaeometry*, **48**, 77 (2006).
- Bartoli L., Siano S., Kockelmann W., Santisteban J., Miccio M., De Marinis G. *Nuovo Cimento C*, **30**, 21 (2007).
- Grazzi F., Bartoli L., Civita F., Zoppi M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 1961 (2009).
- Pantos E., Kockelmann W., Chappo L.C., Lutterotti L., Bennet S.L., Tobin M.J., Mosselmans J.F.W., Pradell T., Salvado N., Butí S., Garner R., Prag A.J.N.W. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **239**, 16 (2005).
- Xie Y., Lutterotti L., Wenk H.R., Kovacs F. *J. Mater. Sci.*, **39**, 3329 (2004).
- Siano S., Bartoli L., Kockelmann W., Zoppi M., Miccio M. *Physica B*, **350**, 123 (2004).
- Grazzi F., Celli M., Siano S., Zoppi M. *Nuovo Cimento C*, **30**, 59 (2007).
- Grazzi F., Bartoli L., Siano S., Zoppi M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **397**, 2501 (2010).
- Larson A.C., Von Dreele R.B. *Report LAUR86-748* (Los Alamos National Laboratory, 1986).
- Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.R. *Proc. of the 12th Intern. Conf. Texture of Materials*. Ed. by J.A.Szpunar (Ottawa: NRC Research Press, 1999, v. 1, pp. 1599–1610).
- Grossmann P. *Pattern Recogn. Lett.*, **5**, 63 (1987).
- Carter G.F., Kimiatek M.H., Klupacs F.J., Giard J.B. *Reveu numismatique*, **20**, 69 (1978).