

УДК 533.9.082,533.922,533.924,621.373.8

*Е. С. ВОРОПАЙ, К. Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ, В. М. СИДОРОВИЧ, А. Н. ПЛАВИНСКИЙ*

## **ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СЕРЕБРЯНЫХ МОНЕТ МЕТОДОМ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

In the paper the possibilities of using double-pulse laser atomic-emission spectroscopy for layer-by-layer analysis of silver coins are considered. A new method to establish the authenticity of silver-copper antique coins using the in-depth concentration distribution is suggested. It is found that double laser pulses provide minimum destruction of the sample surface and high analytical sensitivity required for nondestructive investigation of virtu and artefacts.

The subjects of inquiry were ancient coins from a treasure dated the second half of the XVII century. The treasure was found in 1978 in Grichino village (Dzerzhinski district, Minsk region) by a local woman. 207 coins from this treasure were handed over to the numismatic museum of the Historic Faculty of the Belarusian State University. It was revealed that in authentic coins the concentration of silver was constant at all points of the sample within the range 25÷45 %. In the fake coins a silver coating with a thickness of 30÷50  $\mu\text{m}$  was deposited on the copper base.

*Ключевые слова:* лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, сдвоенные лазерные импульсы, элементный анализ, старинные серебряные монеты.

*Key words:* laser atomic-emission spectroscopy, double laser pulses, elemental analysis, ancient silver coins.

Элементный анализ – один из наиболее распространенных инструментов исследования монет из сплавов цветных металлов, золота и серебра. Концентрация компонентов в объектах позволяет сделать выводы не только о подлинности монеты, но и определить временные рамки и место ее изготовления. Поскольку в большинстве случаев речь идет об изделиях, имеющих историческую ценность, одним из основных требований к анализу является минимальная деструкция поверхности или ее полное отсутствие. По этой причине для количественного исследования монет чаще всего используется такой метод неразрушающего контроля, как рентгеновская флуоресценция. С помощью этого подхода были определены концентрации элементов в старинных серебряных монетах из Греции (датируемых 321÷180 г. до н. э. и относящихся к правлению первых пяти царей из династии Птолемеев); средневековых тунисских и индийских монетах (VII–XV вв.); каталонских серебряных монетах времен испанской войны за независимость [1–4]. Однако у неразрушающего анализа есть и свои недостатки: рентгеновская флуоресценция не позволяет проводить послойное исследование образца и определять изменение концентрации элементов с глубиной. Особую актуальность послойный анализ приобретает при изучении и определении подлинности медно-серебряных монет с серебряным покрытием. Для решения этой проблемы часто используется целый комплекс методов либо проводится дополнительное очищение поверхности, что существенно увеличивает время и повышает сложность проведения анализа [5, 6], при этом речь уже не идет о неразрушающем исследовании монет. Таким образом, для послойного анализа в этом случае необходимо использовать метод, обеспечивающий минимальную деструкцию.

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) – это один из методов атомно-эмиссионного качественного и количественного анализа, основанный на испарении вещества образца и последую-

щем возбуждении спектров импульсным лазерным излучением. Данный подход благодаря таким преимуществам, как малая деструкция поверхности (глубина повреждения составляет  $10\div 100$  мкм), высокая чувствительность (вплоть до концентрации элемента  $10^{-4}$  %), отсутствие предварительной подготовки поверхности образца, возможность дистанционного исследования объектов, в том числе находящихся под водой, широко применяется для изучения предметов из археологических раскопок [7, 8]. Так, ЛАЭС используется для количественного анализа пигментов живописи; керамики, в том числе глазурированной; изделий из мрамора, камня, стекла; а также старинных скульптур, оружия, орудий труда, домашней утвари, украшений из металлов и сплавов, относящихся к бронзовому веку [8]. Цель данной работы – определение возможностей лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для послойного анализа серебряных монет при создании методик установления подлинности старинных монет на основании распределения концентрации элементов по глубине.

### Эксперимент

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 производства совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS-ТII» (Минск). Источником испарения вещества образца и возбуждения спектров атомов являлся двухимпульсный Nd:YAG-лазер с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность на полувысоте – 15 нс, энергия –  $10\div 75$  мДж. Для возбуждения спектров могут использоваться как одиночные, так и сдвоенные импульсы, временной интервал  $\Delta t$  между которыми составляет от 0 до 100 мкс (шаг 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и межимпульсного интервала энергия обоих импульсов одинакова. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный лазерный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных импульсов. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении без предварительной химической и механической подготовки поверхности образца к анализу. Деструкция поверхности образца после воздействия лазерного излучения определялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Эксперимент показал, что переход от одиночных импульсов к сдвоенным при неизменной суммарной энергии и мощности излучения приводит к многократному (от 2 до 10 раз в зависимости от интервала  $\Delta t$ ) увеличению аналитического сигнала, а следовательно, и чувствительности анализа. Деструкция поверхности при этом возрастает всего лишь в  $1,5\div 1,8$  раза [9]. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение интенсивности  $I$  спектральных линий элементов связано преимущественно не с ростом количества испаренного вещества, а с дополнительным возбуждением первичной плазмы излучением второго импульса (рис. 1) [10].

Установлено, что после воздействия первого лазерного импульса от поверхности начинает распространяться абляционная плазма с высокой температурой ( $6000\div 8000$  К) и коэффициентом поглощения лазерного излучения. Спустя интервал  $\Delta t$  это парогазовое облако еще достаточно горячее и плотное, чтобы поглотить большую долю излучения второго импульса, энергия которого при этом в основном будет расходоваться не на плавление и испарение вещества, а на дополнительное возбуждение атомов. Часть энергии второго импульса доходит до разогретой первым импульсом поверхности и испаряет еще некоторое количество вещества. В ходе проведенных исследований было обнаружено, что переход от одноимпульсного к двухимпульсному лазерному воздействию приводит к увеличению интенсивности спектральных линий всех элементов, причем для металлов оптимальное значение интервала  $\Delta t$ , обеспечивающее максимальный аналитический сигнал, находится в пределах  $10\div 12$  мкс.

Увеличение энергии лазерных импульсов способствует росту аналитического сигнала, однако при этом, как показывают измерения с помощью МИИ-4, возрастает и деструкция поверхности – не только глубина кратера, но и его диаметр. При увеличении энергии в кратере растет и количество расплавленного металла, который вытесняется давлением паров на поверхность, застывает и образует бруствер.

Таким образом, при исследовании старинных серебряных монет энергию сдвоенных лазерных импульсов необходимо подобрать так, чтобы, с одной стороны, интенсивность спектральных линий всех элементов (как серебра, так и всевозможных примесей) в несколько раз превышала уровень фона, а с другой – деструкция поверхности должна быть минимальной. Экспериментально были определены оптимальные параметры излучения сдвоенных лазерных импульсов: энергия импульсов – 25 мДж, длительность лазерных импульсов – 15 нс, частота следования импульсов – 10 Гц, времен-

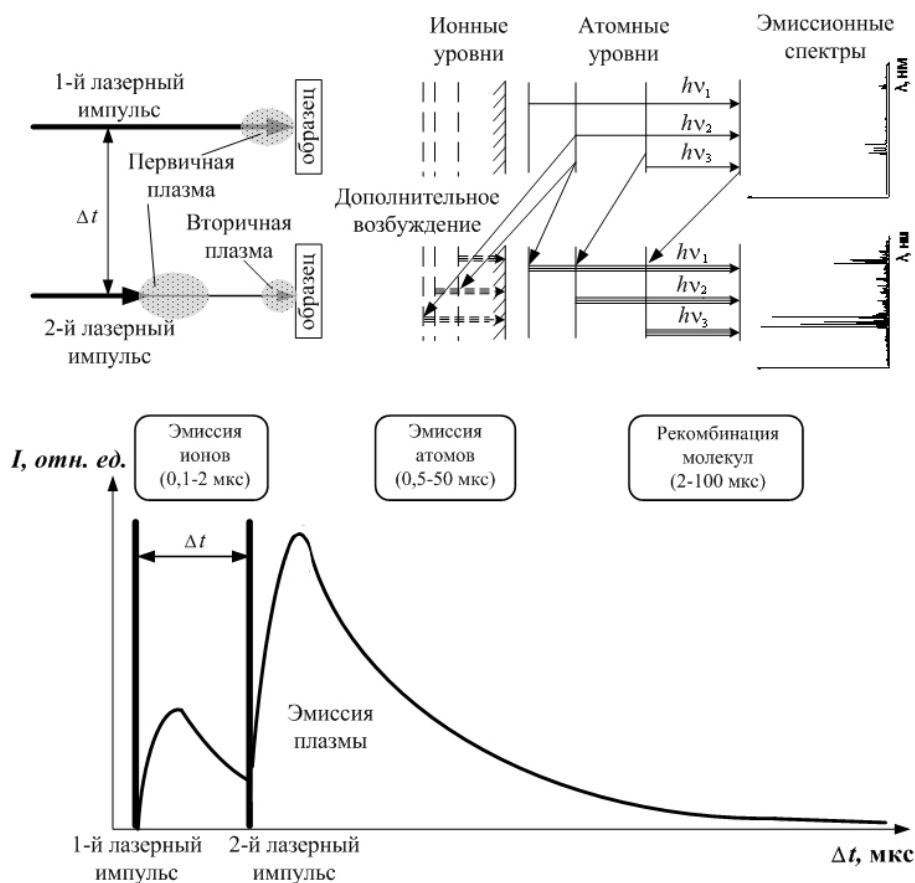


Рис. 1. Схема двухимпульсного лазерного возбуждения спектров



Кратер на поверхности монеты      Фотография кратера, увеличенная в 300 раз

Рис. 2. Фотография кратера на поверхности серебряной монеты после анализа, а также изображение этого же кратера, увеличенное в 300 раз и полученное с помощью микроинтерферометра Линника

ной интервал между сдвоенными лазерными импульсами – 10 мкс, число импульсов в точку поверхности – 15. При этом диаметр кратера на поверхности исследуемой монеты составлял 40 мкм, глубина – 45 мкм. Фотография кратера на поверхности серебряной монеты после анализа, а также изображение этого же кратера, увеличенное в 300 раз и полученное с помощью микроинтерферометра Линника, приведены на рис. 2.

### Результаты и их обсуждение

Объектами исследования являлись старинные монеты из клада второй половины XVII в. из д. Гричино Дзержинского района Минской области, найденного в 1978 г. местной жительницей. В 1990 г. 207 монет (что составляет лишь небольшую часть депозита) поступили в нумизматический кабинет исторического факультета БГУ.

Изучение клада позволило определить, что он был сокрыт не ранее 1665 г. Основная часть депозита представлена биллоновыми эмиссиями Шведской Прибалтики (времен Густава II Адольфа, Кристины Августы, Карла X Густава, Карла XI). Незначительную, менее 5 %, часть составили монеты Речи Посполитой и Пруссии. Шведские владения в Прибалтике представлены продукцией монетных дворов Риги: как городского (с 1621 г. чеканил монету с гербом города – два скрещенных ключа под крестом), так и открытого в 1644 г. государственного (помещал на своих монетах герб Ливонии «Шагающий грифон»). Среди солидов (а это единственный номинал, присутствующий в клада) очень много монет, подлинность которых вызывает сомнения. Есть экземпляры, безусловно, фальшивые. Их отличают грубые ошибки в дате чеканки и небрежное общее оформление. Присутствуют монеты без явных ошибок, но изготовленные не из биллона, а из меди и несущие следы поверхностного серебрения. Таким образом, визуальное определение монет как «подлинных» или «фальшивых» является крайне сложным и в значительной мере субъективным.

Для анализа были отобраны 39 монет, атрибутированных как солиды Кристины Августы Ваза (1632–1654), отчеканенные городским монетным двором. Первую серию составили 16 монет, визуальное атрибутированные как фальшивые (№ 29, 32, 44–46, 48, 49, 51, 55, 58, 60–62, 81, 83, 100). Для второго анализа были взяты 2 группы монет: 14 солидов, атрибутированных как подлинные (№ 28, 30, 31, 33–43), и 12 солидов, отнесенных к фальшивым (№ 71–80, 82, 84).

Качественный элементный анализ методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии подтвердил выводы визуального анализа: в спектрах подлинных монет значительно выше содержание серебра по сравнению с фальшивыми (рис. 3). Однако основное отличие фальшивых монет – серебряное покрытие, концентрация  $C$  серебра в котором быстро снижается с глубиной  $h$  в отличие от подлинных монет (рис. 4).

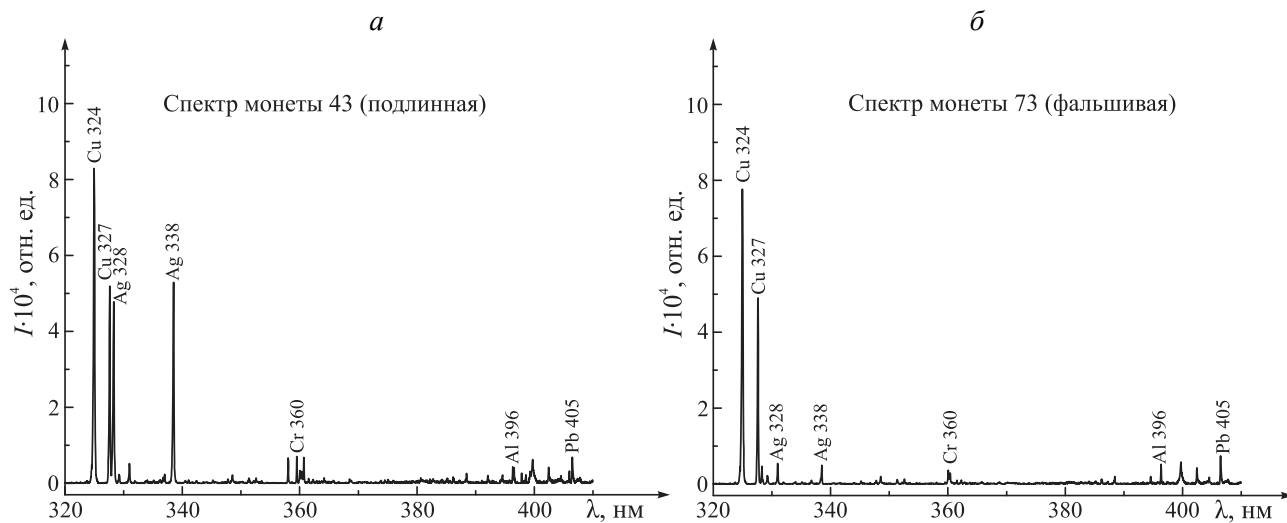


Рис. 3. Фрагменты спектров подлинной (а) и фальшивой (б) монет из клада второй половины XVII в. из д. Гричино Дзержинского района Минской области

В ходе проведения количественного элементного анализа монет методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии было определено, что монеты № 29, 32, 44, 46, 48, 49, 51, 55, 58, 60, 62, 81, 83, 100 состоят из сплава меди Cu, серебра Ag, алюминия Al и свинца Pb. В монетах № 45 и 61 наряду с перечисленными металлами также присутствует хром Cr. Монета № 45 относится к другой партии (группе) монет, так как высокая концентрация хрома (~1 %) не может объясняться случайными примесями, как в случае с монетой № 61. В монетах № 28–43 (подлинных) содержание компонентов практически не изменяется с глубиной, небольшие изменения концентрации, вероятнее всего, связаны с несовершенством технологии плавки исходного материала (табл. 1).

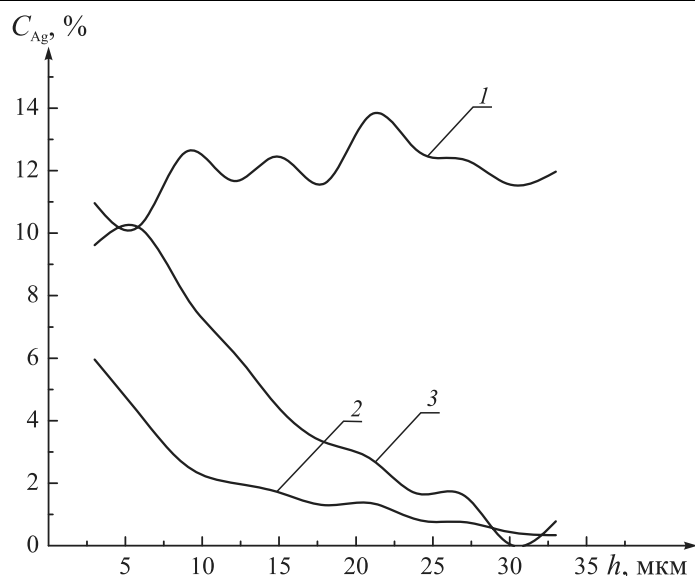


Рис. 4. Зависимость концентрации серебра в подлинной (№ 33) – 1 и фальшивых (№ 44, 62) – 2, 3 монетах от глубины

Таблица 1

**Содержание основных элементов в монетах № 28–43 (подлинных)**

№ монеты	Концентрация элементов, %				
	Cu	Ag	Pb	Al	Cr
28	73,2	26,7	0,11	0,001	0
30	59,4	40,2	0,29	0,001	0
31	63,9	35,7	0,25	0,001	0
33	59,9	39,7	0,35	0,002	0
34	63,2	36,2	0,12	0,002	0,40
35	61,1	38,5	0,43	0,002	0
36	63,0	36,8	0,14	0,002	0
37	66,2	33,5	0,25	0,001	0
38	51,3	48,3	0,32	0,002	0
39	62,5	37,3	0,14	0,001	0
40	53,7	45,9	0,26	0,001	0
41	61,8	37,9	0,17	0,002	0
42	60,9	38,6	0,35	0,012	0
43	53,2	45,0	0,24	0,002	1,48

Таблица 2

**Содержание основных элементов в монетах № 71–84 (фальшивых)**

№ монеты	Концентрация элементов, %		
	Cu	Ag	Pb
71	↑ с 89,25 до 98,75	↓ с 10,5 до 1,0	0,251
72	↑ с 92,85 до 97,35	↓ с 7,0 до 2,5	0,154
73	↑ с 93,50 до 97,50	↓ с 6,5 до 2,5	0
74	↑ с 89,68 до 98,08	↓ с 10 до 1,6	0,321
75	↑ с 88,85 до 98,05	↓ с 10,8 до 1,6	0,354
76	↑ с 88,96 до 98,26	↓ с 10,8 до 1,5	0,245
77	↑ с 93,20 до 98,50	↓ с 6,8 до 1,5	0,005
78	↑ с 88,72 до 98,52	↓ с 10,7 до 0,9	0,578
79	↑ с 91,20 до 96,70	↓ с 8,8 до 3,3	0
80	↑ с 89,39 до 98,59	↓ с 10,5 до 1,3	0,112
82	↑ с 71,69 до 96,69	↓ с 28,0 до 3,0	0,312
84	↑ с 92,00 до 97,20	↓ с 8,0 до 2,8	0,005

В монетах № 71–84 концентрация серебра и алюминия убывает ( $\downarrow$ ) с глубиной, а содержание меди ( $\uparrow$ ) возрастает. Это указывает на то, что, по-видимому, на медные монеты было нанесено серебряное покрытие с примесью алюминия. Различное начальное содержание серебра связано со степенью изношенности монет. Так, хром не был обнаружен ни в одной из исследуемых монет. Концентрация алюминия во всех монетах не превышает 0,001 % (табл. 2).

Различие концентраций меди и серебра в исследованных монетах связано со степенью повреждения (истертости) серебряного покрытия. Даже если внешне монеты выглядят одинаково, на поверхности некоторых из них может находиться различный по толщине слой серебра, скрытый патиной. Различие в концентрации свинца, вероятнее всего, связано с несовершенством технологии плавки металлов. Свинец плохо растворяется в медной основе, поэтому в современном производстве используются специальные технологии для перемешивания расплава и равномерного распределения примесей по объему при кристаллизации. В исследуемых монетах содержание свинца отличалось даже в разных местах одной и той же монеты.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является одним из наиболее предпочтительных методов качественного и количественного элементного анализа монет, поскольку позволяет при минимальной степени деструкции поверхности не только установить подлинность исследуемых образцов, но и определить концентрацию всех элементов, а также толщину серебряного покрытия на фальшивых медных монетах. К преимуществам данного метода относится возможность точно задать место воздействия лазерного луча, например, испарять металл с гурта монеты, кроме того, анализ может проводиться без предварительной подготовки поверхности – удаления патины и загрязнений.

В исследованных подлинных монетах концентрация серебра немного превышает значение, характерное для аналогичных монет. Причиной такого расхождения может быть то обстоятельство, что в данном случае анализировался лишь тонкий слой образца (~35 мкм), содержание Ag в котором может быть больше, чем в монете, из-за процедуры отбеливания, издревле применявшейся в монетном деле. Это особый способ травления, при котором в сплаве монетного металла только медь подвергается воздействию и отделению, в результате чего у низкопробных монет достигается белая серебряная поверхность. С этой целью монетные заготовки перед чеканкой кипятят в растворе из поваренной соли и винного камня, пока их поверхность на незначительную глубину не освободится от меди; затем их полируют в барабанах (вращающихся бочках) и после этого чеканят, причем поверхность монет в известной степени уплотняется. В процессе обращения таких монет на их поверхности снова проступал слой, содержащий медь.

1. Kantarelou V. // Spectrochimica Acta B. 2011. Vol. 66. Iss. 9-10. P. 681.
2. Tripathy B. B. // Applied Radiation and Isotopes. 2010. Vol. 68. Iss. 3. P. 454.
3. Rautray T. R. // Ibid. 2011. Vol. 69. Iss. 10. P. 1385.
4. Pitarch A., Queralt I., Alvarez-Perez A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2011. Vol. 269. Iss. 3. P. 308.
5. Ioanid E. G. // J. of Cultural Heritage. 2011. Vol. 12. Iss. 2. P. 220.
6. Beck L. // Nuclear Instruments and Methods in Physics. 2008. Vol. 266. Iss. 10. P. 2320.
7. Corsi M. // Microchim. Acta. 2005. Vol. 152. № 4. P. 105.
8. Miziolek A. W., Palleschi V., Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge, 2006.
9. Ермалицкая К. Ф., Воропай Е. С., Зажогин А. П. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 2. С. 165.
10. Ермалицкая К. Ф. // Молодежь в науке-2009. Прил. к журн. «Вести НАН Беларуси»: в 5 ч. 2010. Ч. 5. С. 132.

Поступила в редакцию 13.09.12.

**Евгений Семенович Воропай** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии.

**Ксения Федоровна Ермалицкая** – кандидат физико-математических наук, заведующая научно-исследовательской лабораторией нелинейной оптики и спектроскопии.

**Виталий Михайлович Сидорович** – заведующий учебной лабораторией музейного дела исторического факультета.

**Александр Николаевич Плавинский** – старший преподаватель кафедры археологии и специальных исторических дисциплин.