

ЛАЗЕРНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ КОРРОДИРОВАННЫХ СТАРИННЫХ СЕРЕБРЯНО-МЕДНЫХ МОНЕТ

Д. В. ГУЛЕЦКИЙ¹⁾, К. Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ²⁾

¹⁾ЧУП «АуБай», 2-я Шестая линия, д. 9, 220013, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

При исследовании монет Гниваньского клада (г. Гнивань, Винницкая область, Украина), датированных 1420–30-ми гг., отмечено, что вес некоторых образцов (львовских и краковских монет Ягайлы, частично пражских грошей) существенно ниже ожидаемого. Легкие монеты отличаются большей хрупкостью, и при ударе их о твердую поверхность слышится «картонный», а не «металлический» звук. С помощью двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии определено, что в более легких образцах присутствуют поры размером 2–6 мкм. При воздействии лазерных импульсов на данные точки в объеме исследуемых образцов наблюдается значительное падение интенсивности спектральных линий Ag и абсолютно синхронное с ним падение Cu. Это опровергает гипотезу, выдвинутую на основании потенциометрического титрования, о преимущественном вымывании меди и двуокиси меди природными кислотами при длительном нахождении в земле. Установлено, что в более массивных и прочных монетах интенсивности спектральных линий меди и серебра, а также концентрации данных элементов изменялись с глубиной на 5 %.

Ключевые слова: старинные серебряно-медные монеты; лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; двойные лазерные импульсы.

LASER MICROANALYSIS OF CORRODED ANCIENT SILVER-COPPER COINS

D. V. HULETSKI^a, K. F. ERMALITSKAIA^b

^aPUE «Ау.Бу», 2-ya Shestaya liniya, 9, 220013, Minsk, Republic of Belarus

^bBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

When studying the Hnivan treasure coins dated as the 1420–30s (Vinnitsa district, Ukraine) it has been found that a mass of some samples, including the Yagello coins minted in Lvov and Krakow, some coins minted in Prague (groshes), is significantly lower than it has been expected; lightweight coins are more fragile and, when hitting a solid surface, emit rather «cardboardy» than metallic sound. Owing to the use of double-pulse laser atomic-emission spectroscopy, the pores coming to 2–6 μm in size have been revealed in the lightweight samples. Under the effect of laser pulses, in the samples studied a decrease of the spectral line intensities of Ag was observed simultaneously with a decrease in the content of Cu. This observation contradicts the hypothesis, suggested on the basis of potentiometric titration, that prolonged lying of the coins in soil mainly leads to elution of copper and copper dioxide by natural acids. In more solid coins with a greater mass there is correlation between variations in the intensities of spectral lines for copper and silver and in the contents of these elements – variation by 5 % with the depth.

Key words: ancient silver-copper coins; laser induced breakdown spectroscopy; double laser pulses.

Образец цитирования:

Гулецкий Д. В., Ермалицкая К. Ф. Лазерный микроанализ корродированных старинных серебряно-медных монет // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 2. С. 21–25.

For citation:

Huletski D. V., Ermalitskaia K. F. Laser microanalysis of corroded ancient silver-copper coins. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 2. P. 21–25 (in Russ.).

Авторы:

Дмитрий Владимирович Гулецкий – директор.
Ксения Федоровна Ермалицкая – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией нелинейной оптики и спектроскопии физического факультета.

Authors:

Dmitri Huletski, director.
dh@ay.by
Ksenia Ermalitskaia, PhD (physics and mathematics), do-
cent; head of the research laboratory nonlinear optics and
spectroscopy, faculty of physics.
ermalitskaia@gmail.com

Одним из основных требований, предъявляемых к методам исследования старинных предметов, имеющих как научную, так и материальную ценность, является определение отсутствия деструкции образца при анализе. Однако в ряде случаев необходимо не только установить пробу драгоценных металлов, но и сделать выводы об изменении элементного состава сплава в зависимости от глубины исследуемого объекта. Так, например, послойный анализ с микронным разрешением методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет сделать выводы о подлинности старинных монет – в поддельных образцах медная монета покрывалась слоем серебра толщиной несколько десятков микрон [1], что невозможно обнаружить неинвазивными методами, такими, например, как рентгеновская флуоресценция.

В результате визуального исследования монет Гниваньского клада (г. Гнивань, Винницкая область, Украина, 1420–30-е гг.) было обнаружено, что некоторые образцы (львовские и краковские монеты Ягайлы, частично пражские гроши) имеют вес существенно ниже ожидаемого [2]. Для легких монет при ударе о твердую поверхность характерен глухой, «картонный» звук в отличие от их полновесных аналогов, которые издают «металлический» звук. Легкие монеты отличаются повышенной хрупкостью, края сломов имеют белый цвет, что свидетельствует о потере серебром пластичности. Визуальный осмотр показал, что коррозии, потере массы и повышению хрупкости были более подвержены образцы, имеющие трещины в результате сильного удара штемпеля. Химический анализ легких образцов методом потенциометрического титрования показал завышенные концентрации серебра по сравнению со стандартным содержанием Ag для исследуемых монет. На основании полученных данных было высказано предположение, что в результате агрессивного воздействия внешней среды произошло вымывание меди и двуокиси меди природными кислотами в процессе длительного нахождения монет в земле. Однако при описанном процессе концентрация меди должна увеличиваться с глубиной, так как коррозия начинается с поверхности монеты. Потенциометрическое титрование, при котором происходит полное растворение образца в азотной кислоте с последующим ее выпариванием, и образование нитратов меди и серебра не позволяют судить об изменении с глубиной слоя ни структуры, ни элементного состава.

Цель настоящей работы – исследование корродированных старинных монет методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии и определение причин, приведших к существенному снижению веса ряда серебряно-медных монет и существенному увеличению их хрупкости.

Эксперимент

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 производства белорусско-японского совместного предприятия *LOTIS-TII* (г. Минск). В качестве источника испарения образца и возбуждения спектров атомов использовался двухимпульсный Nd : YAG-лазер с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны $\lambda = 1064$ нм; частота следования импульсов – 10 Гц; длительность на полувысоте – 15 нс; энергия $E_{\text{имп}} = 10 \dots 75$ мДж; временной интервал между удвоенными лазерными импульсами $\Delta t = 0 \dots 100$ 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, мощность которого равна суммарной мощности удвоенных импульсов.

Установлено, что после воздействия первого лазерного импульса от поверхности начинает распространяться абляционная плазма с высокой температурой (6000–8000 К) и большим коэффициентом поглощения лазерного излучения. После интервала Δt это парогазовое облако еще достаточно горячее и плотное, чтобы поглотить основную долю излучения второго импульса, энергия которого будет в основном 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 исследований было установлено, что переход от одноимпульсного к двухимпульсному лазерному воздействию приводит к значительному (от 2 до 10 раз в зависимости от вещества) увеличению интенсивности спектральных линий всех элементов, причем для металлов оптимальное значение интервала Δt , обеспечивающее максимальный аналитический сигнал, составляет 10–12 мкс. Рост аналитического сигнала, в свою очередь, позволяет повысить чувствительность и снизить погрешность анализа без увеличения деструкции образца. Основными причинами роста интенсивности спектральных линий элементов являются дополнительное возбуждение первичной плазмы излучением второго импульса, испарение вторым импульсом вещества с поверхности, предварительно прогретой первым импульсом, в область с повышенной температурой и пониженным давлением вследствие расширения первичной плазмы [3].

Увеличение энергии лазерных импульсов приводит к росту аналитического сигнала, однако при этом, как показывают измерения с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, повышается и деструкция поверхности (увеличивается не только глубина кратера, но и его диаметр). При возрастании энергии импульса в кратере увеличивается и количество расплавленного металла, который вытесняется давлением паров на поверхность, застывает и образует бруствер.

На первом этапе был проведен контроль деструкции поверхности одиночными и двоянными лазерными импульсами для оценки возможности использования двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии в целях исследования объектов, имеющих историческую и нумизматическую ценность. Измерение с помощью МИИ-4 размеров кратера на поверхности монеты дало следующие значения: диаметр – 50 мкм; толщина слоя, испаряемого двоянными лазерными импульсами с энергией 30 мДж, – 2 мкм; высота бруствера из застывшего расплава металла – 1,5–2,0 мкм. Расчеты показывают, что при двухимпульсной лазерной абляции образцов испаряется порядка 10^{-10} г вещества, что позволяет отнести лазерную атомно-эмиссионную спектроскопию к малодеструктивным методам анализа, приемлемым для изучения исторических ценностей [4].

Таким образом, при исследовании старинных серебряных монет энергию двоянных 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 стороны, деструкция поверхности должна быть минимальной. Экспериментально были определены оптимальные параметры излучения двоянных лазерных импульсов: энергия импульсов – 30 мДж; длительность лазерных импульсов – 15 нс; частота следования импульсов – 10 Гц; временной интервал между двоянными лазерными импульсами – 10 мкс; число импульсов в точку поверхности – 90.

Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении без предварительной химической и механической подготовки поверхности образца к анализу.

Результаты исследования и их обсуждение

Объектом исследования были полугроши Владислава II из Гниваньского клада, выпущенные в 1394–1406 гг. Анализируемые образцы отличаются глухим звуком при ударе о твердую поверхность и меньшим весом по сравнению со стандартными полугрошами (рис. 1).



Рис. 1. Фотография стандартного полугроша Владислава II

В целях проведения количественного анализа исследуемых монет необходимо построить градуировочные графики зависимости интенсивности спектральных линий элементов от их концентрации в стандартных образцах с известным содержанием компонентов. Для этого желательно использовать по крайней мере пять стандартных образцов, однако сейчас существуют только три разновидности ювелирных сплавов на основе серебра – с пробами 925, 875, 800 (концентрация Ag – 92,5; 87,5 и 80,0 % соответственно). Для снижения погрешности анализа и увеличения его чувствительности было решено при построении градуировочных графиков дополнительно использовать данные, полученные для серебряно-медных монет с известной концентрацией элементов. С этой целью исследовались пражский грош Вацлава IV (концентрация серебра – 66,6 %), пражский грош Карла IV (76,3 %), монета хана Хаджи-Гирея (84,5 %). Образцы указанных монет были выбраны потому, что продукция Пражского монетного двора, а также деньги Золотой Орды и их наследника – Крымского ханства – отличались стабильно высоким качеством и, следовательно, однородностью элементного состава по всему объему. Однако перед тем как использовать значения интенсивности спектральных линий серебра в названных монетах при построении градуировочных графиков, была исследована динамика данных линий по глубине монет при возбуждении спектров двоянными лазерными импульсами. Зависимость интенсивности спектральной линии серебра 338,289 нм от глубины слоя в пражских грошах Вацлава IV, Карла IV, а также в монете Хаджи-Гирея представлена на рис. 2, а. Из приведенных данных видно, что

разброс значений относительной интенсивности спектральной линии 338,289 нм не превышает 3 %, что позволяет считать данные монеты однородными по объему и использовать их наряду со стандартными образцами ювелирных сплавов. Градуировочный график для определения концентрации серебра в серебряно-медных монетах по относительной интенсивности спектральной линии 338,289 нм приведен на рис. 2, б. Коэффициент корреляции линейной аппроксимации экспериментальных точек $R^2 = 0,96$. Градуировочный график для определения концентрации меди в монетах был построен по значениям относительной интенсивности спектральной линии 324,754 нм, коэффициент корреляции линейной аппроксимации экспериментальных точек $R^2 = 0,93$.

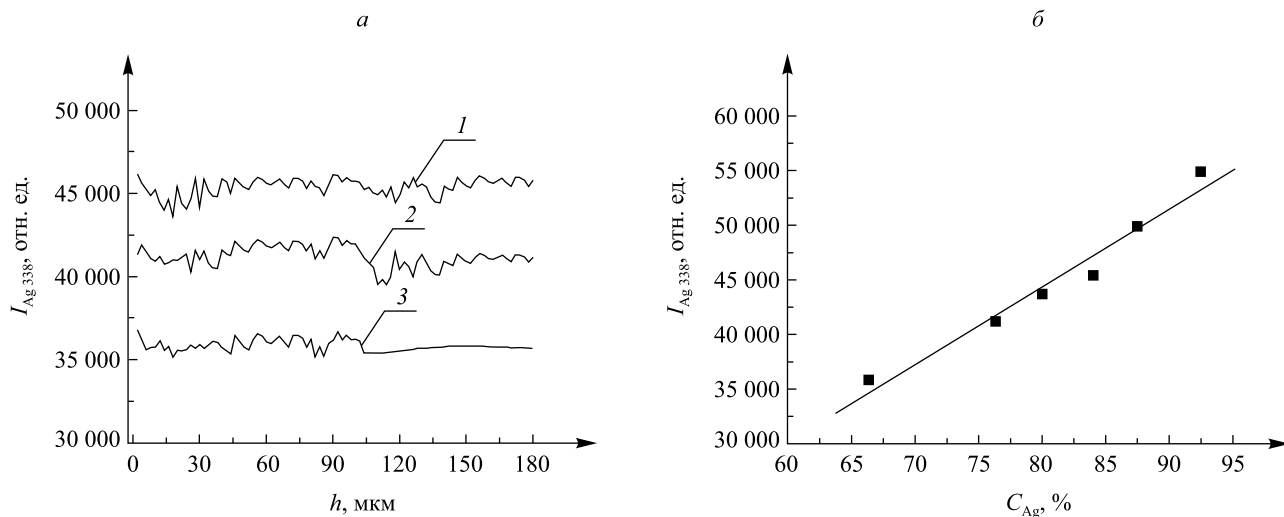


Рис. 2. Зависимость интенсивности (I) спектральной линии серебра 338,289 нм от глубины слоя (h):
 а: 1 – пражский грош Вацлава IV, 2 – пражский грош Карла IV, 3 – монета Хаджи-Гирея;
 б: градуировочный график для определения концентрации (C) серебра в серебряно-медных монетах по относительной интенсивности спектральной линии 338,289 нм

Исследование легких и полновесных полугрошей Владислава II проводилось при тех же параметрах лазерного излучения, что и полновесных образцов, – в зарегистрированных спектрах были обнаружены спектральные линии только серебра и меди, причем суммарная интенсивность спектральных линий обоих элементов за 90 сдвоенных лазерных импульсов была выше у полновесных образцов (рис. 3). Двухимпульсный лазерный микроанализ позволил определить, что в более легких и хрупких образцах присутствуют микрополости размером 2–6 мкм. При воздействии лазерных импульсов на данные точки в объеме исследуемых образцов наблюдаются значительное падение интенсивности спектральных линий серебра и абсолютно синхронное с ним падение интенсивности спектральных линий меди, аналогичные зависимости имеют место и для концентраций данных элементов. В полновесных монетах изменение аналитического сигнала при сканировании монеты по глубине не превышает 5 %, причем снижение концентрации Ag в определенной точке обязательно совпадает с повышением содержания Cu в ней (рис. 4).

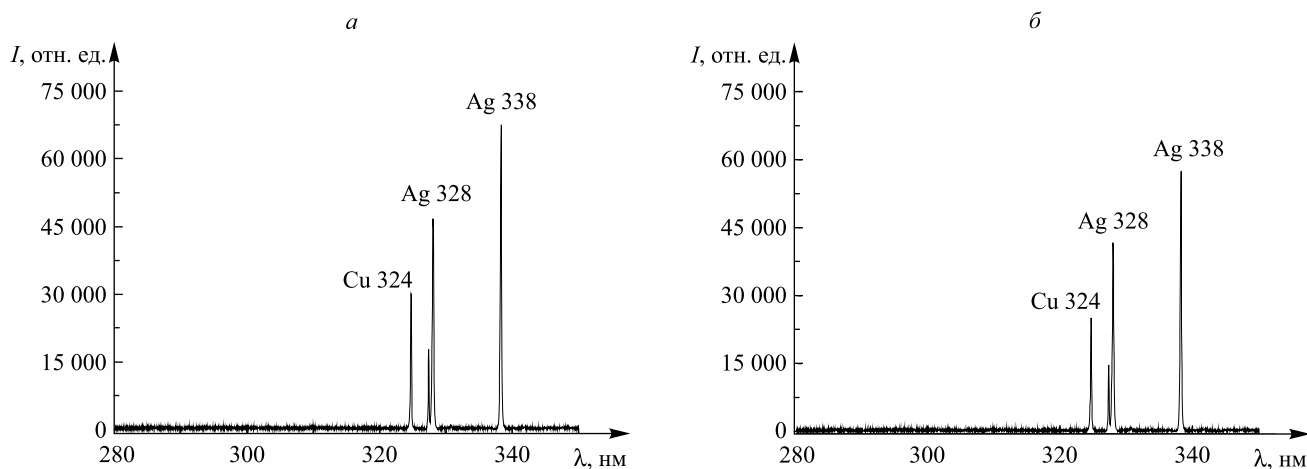


Рис. 3. Фрагменты спектров полновесных (а) и легких (б) полугрошей Владислава II, зарегистрированные при возбуждении сдвоенными лазерными импульсами

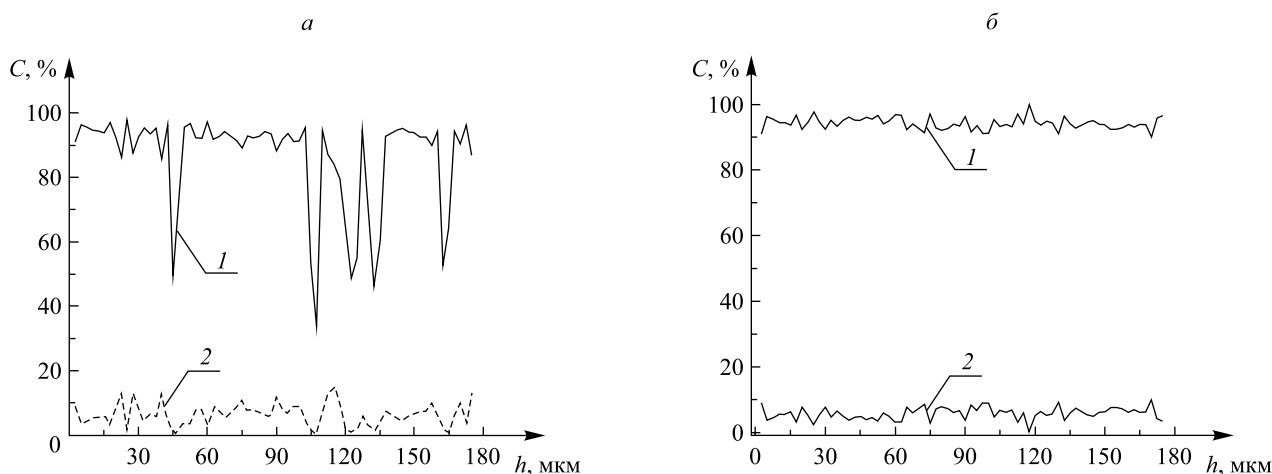


Рис. 4. Концентрация в легких (а) и полновесных (б) полугрошах Владислава II серебра (1) и меди (2) в зависимости от глубины слоя (h)

Результаты двухимпульсного лазерного микроанализа легких и полновесных полугрошей Владислава II были подтверждены рентгеноспектральным и дифракционным анализами, однако последние два метода предполагают полную деструкцию образцов и не могут быть использованы при исследовании старинных монет, имеющих значительную нумизматическую и историческую ценность. Послойное исследование с разрешением 2 мкм старинных корродированных монет с помощью двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии не подтвердило данные потенциометрического титрования о преимущественном растворении и вымывании природными кислотами меди и ее двуокиси. Синхронное падение концентрации серебра и меди в микрополостях указывает на то, что оба элемента «покидают» монету под внешним агрессивным воздействием. К сожалению, детально проанализировать этот процесс невозможно, поскольку неизвестны точное время нахождения легких полугрошей Владислава II в кладе, тип почвы, температурный режим, влажность и возможное влияние химических соединений, таких как удобрения и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. Вороний Е. С., Ермалицкая К. Ф., Сидорович В. М., Плавинский А. Н. Элементный анализ серебряных монет методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2013. № 1. С. 11–17 [Voropai E. S., Ermalitskaya K. F., Sidorovich V. M., Plavinskii A. N. Elemental analysis of silver coins by double-pulse laser atomic emission spectroscopy. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2013. No. 1. P. 11–17 (in Russ.)].
2. Гулецкий Д. В., Ермалицкая К. Ф. Состояние металла монет Гниваньского клада // Русь. Литва. Орда в памятниках нумизматики и сфрагистики : сб. ст. Минск, 2015. С. 23–31.
3. Ермалицкая К. Ф. Лазерный микроанализ старинных монет, предметов искусства и живописи // Традиции и современное состояние культуры и искусств : материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. (Минск, 19–20 нояб. 2015 г.). Минск, 2015. С. 145–152 [Ermalitskaya K. F. Lazernyi mikroanaliz starinnykh monet, predmetov iskusstva i zhivopisi. *Traditsii i sovremennoe sostoyanie kul'tury i iskusstv* : materialy VI Mezhdunarodnoi nauch.-prakt. konf. (Minsk, 19–20 Novemb. 2015). Minsk, 2015. P. 145–152 (in Russ.)].
4. Ермалицкая К. Ф., Вороний Е. С. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия бронзовых сплавов и покрытий // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77, № 2. С. 165–172 [Ermalitskaya K. F., Voropai E. S. Double-pulse laser-induced breakdown spectrometry of bronze alloys and coatings. *Zhurnal prikl. spektrosk.* = *J. Appl. Spectrosc.* 2010. Vol. 77, No. 2. P. 165–172 (in Russ.)].

Статья поступила в редколлегию 04.01.2016.
Received by editorial board 04.01.2016.