

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА ИСТОРИЧЕСКИТЕ ТЕХНОЛОГИЧНИ ОБЕКТИ ОТ НОС СВЕТИ АТАНАС, БЯЛА, ОБЛАСТ ВАРНА

инж. Диана Петрова

Технически университет – Варна

Доц. д-р инж. Ярослав Аргиров

Технически университет – Варна

Резюме: Археологическите монети са ценен източник на информация за използваните металургични технологии, микроструктурата на сплавите и корозионните процеси, настъпили при продължителния им престой в почвена среда. Настоящото изследване представя резултати от микроструктурен и микрохимичен анализ на медна сечена монета от типа 40 нуми на император Юстиниан I, открита при археологически проучвания на късноантичната крепост на нос „Свети Атанас“, край гр. Бяла, област Варна. Изследването е проведено чрез сканираща електронна микроскопия с енергодисперсионен анализ (SEM–EDS). Анализирани са повърхностният слой и сърцевината на монетата с цел установяване на морфологичните особености, микроструктурата и локалния химичен състав. Установено е, че монетата е изработена от медно-оловна сплав с локално присъствие на арсен. В повърхностния слой са регистрирани медни оксиди, оловни фази и корозионни изменения, обусловени от дифузионното проникване на кислород и хлор по границите на зърната. Получените резултати показват, че микроструктурните и химичните изменения са резултат както от технологията на изработване на монетата, така и от продължителните корозионни процеси, протекли при престоя ѝ в крайбрежна почвена среда. Изследването демонстрира възможностите на метода SEM–EDS за оценка на състоянието, микроструктурата и елементния състав на археологически медни сплави.

Ключови думи: археологическа монета, медно-оловна сплав, сканираща електронна микроскопия, енергодисперсионен анализ, SEM–EDS, микроструктура, корозия, нос „Свети Атанас“ Бяла.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE HISTORICAL TECHNOLOGICAL OBJECTS FROM CAPE ST. ATANAS, BYALA, VARNA REGION

Eng. Diana Petrova

Technical University – Varna

Assoc. Prof. Dr. Eng. Yaroslav Argirov

Technical University – Varna

Abstract: Archaeological coins constitute a valuable source of information on ancient metallurgical technologies, the microstructure of alloys, and the corrosion processes that have occurred during their prolonged burial in soil. This study presents the results of a microstructural and

microchemical investigation of a copper coin of the 40 nummi type issued during the reign of Emperor Justinian I, discovered during archaeological excavations at the Late Antique fortress of Cape St. Athanas, near the town of Byala, Varna Province, Bulgaria. The investigation was carried out using scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS). Both the surface layer and the core of the coin were examined to determine their morphological characteristics, microstructure, and local chemical composition. The results indicate that the coin was manufactured from a copper–lead alloy with locally detected arsenic. The surface layer contains copper oxides, lead-rich phases, and corrosion features associated with the diffusion of oxygen and chlorine along grain boundaries. The obtained results demonstrate that the observed microstructural and chemical alterations are related both to the manufacturing technology of the coin and to the long-term corrosion processes that occurred during its burial in a coastal soil environment. The study confirms the applicability of the SEM–EDS technique for assessing the condition, microstructure, and elemental composition of archaeological copper alloys.

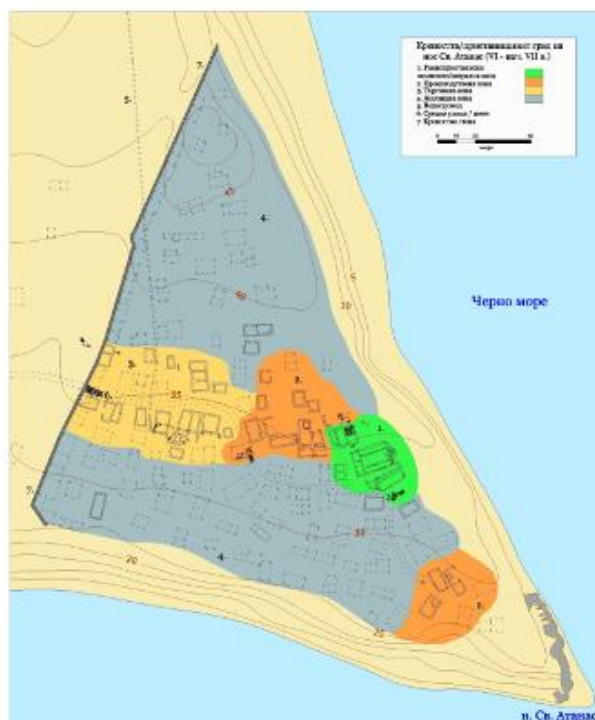
Keywords: archaeological coin, copper–lead alloy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, SEM–EDS, microstructure, corrosion, Cape St. Athanas Byala.

Въведение

Обектите на настоящото изследване са открити при археологически проучвания на нос „Свети Атанас“, който се намира на 50 км южно от Варна и на около 3 км южно от Бяла (фиг. 1). Обектът е многослоен – има материали от няколко исторически периода, но основните са: ранен – Тракийски култов център от периода V – I в. пр. Хр. и късен / последен – Късноантична крепост от IV – VII в. сл. Хр.

Проведените археологически проучвания разкриват останките на късноантична и ранновизантийска крепост, съществувала през V–VII век. Благодарение на благоприятното си стратегическо положение селището се развива като важно търговско и административно средище, за което свидетелстват многобройните архитектурни останки и богатият археологически материал.

Сред най-често откриваните находки са монетите, които освен средство за парично обръщение представляват ценен източник на информация за развитието на металургичните технологии, използваните суровини и икономическите отношения през съответния исторически период. През късната античност и ранновизантийската епоха медните монети се изработват, чрез получаване на метална сплав, отливане на заготовки, последвано от пластично деформация, чрез сечене. Химичният състав и микроструктурата на монетите зависят, както от използваните суровини и технологията на производство, така и от измененията, настъпили вследствие на продължителния им престой в почвената среда.



Фиг. 1. Късноантичната крепост нос св. Атанас – карта на проучените зони

Археологическите метални артефакти, открити в райони, разположени в близост до морския бряг, често са подложени на интензивни корозионни процеси, водещи до промени в химичния състав, микроструктурата и морфологията на повърхността. Поради това изследването на тяхната структура и локален химичен състав е от съществено значение за изясняване на технологичните особености на изработката и степента на запазеност на материала [1].

Настоящото изследване има за цел да характеризира микроструктурата и химичен състав на археологически монети [2], открити при разкопките при нос „Свети Атанас“, чрез прилагането на сканираща електронна микроскопия (SEM) [3] и енергодисперсионен рентгенов анализ (EDS) [4]. Получените резултати предоставят информация за структурата на металната основа, разпределението на легиращите елементи и настъпилите корозионни процеси, като допринасят за по-доброто разбиране на технологията на изработка и процесите, протекли при съхранението на артефактите в почвената среда.

1. Методика на изследване

Сканираща електронна микроскопия (SEM)

Сканиращата електронна микроскопия (SEM) е съвременен неразрушаващ метод за изследване на микроструктурата и морфологията на повърхността на материалите с висока разделителна способност. Методът се основава на взаимодействието на фокусиран електронен сноп с повърхността на изследвания образец, при което се генерират различни сигнали – вторични електрони, обратно разсеяни електрони и

характерно рентгеново излъчване (фиг. 2). Анализът на тези сигнали позволява получаването на детайлни изображения на повърхността и информация за структурните особености на материала.

При изследване на археологически монети SEM се използва за анализ на микроструктурата на металната основа, морфологията на патината и корозионните продукти, както и за установяване на пукнатини, порьозност, включвания и следи от технологичната обработка. Методът дава възможност за наблюдение на повърхностни изменения в широк диапазон от увеличения - от десетки до стотици хиляди пъти.

В комбинация с енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS-EDX) сканиращата електронна микроскопия позволява едновременно определяне на елементния състав на избрани участъци от образеца. Това значително разширява аналитичните възможности на метода и го превръща в едно от най-ефективните средства за комплексно изследване на археологически метални артефакти.



Фиг. 2. Електронно сканиращ микроскоп ZEISS EVO10

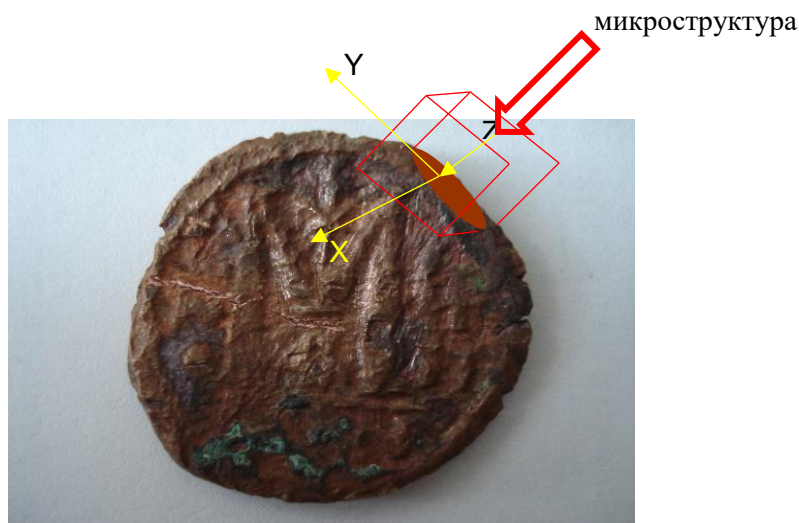
2. Провеждане на изследването

Изследване на медна сечена монета, от късноантичен период (Византия)

Обектът представлява медна монета от типа 40 нумии на император Юстиниан I (527-565 сл. Хр.), отсечена в град Никомедия, Византия (фиг. 3).

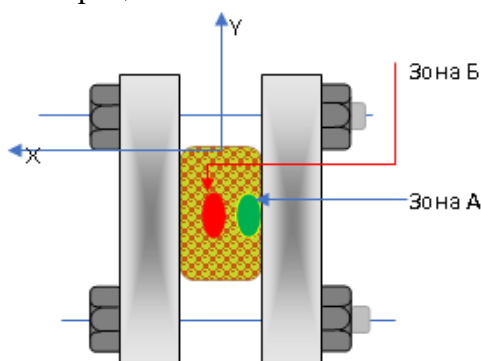
Въпреки, че е доста честа находка и с малка нумизматична стойността, представлява интерес от към използвана сплав, технологична екипировка и технологичен процес на изработка.

От едната страна на изследваната монета, релефа е добре запазен, което не може да се каже за обратната. Имайки предвид мястото, където е открита, а това е на самия морски бряг, тя е с видими следи от патина и окиси по повърхността.



Фиг. 3. Обект на изследване „Медна сечена монета, от типа 40 нумии на император Юстиниан I от Късноантична крепост на нос "Св. Атанас", край гр. Бяла“

На фиг. 4 се илюстрира разположението на анализираниите зони при изследването на монетата. Разграничени са две характерни области – зона А, съответстваща на повърхностния слой, включваща патината и зона Б, разположена във вътрешността на материала, представителна за металната основа. Това разделяне позволява сравнение, между първоначалния химичен състав на сплавта и настъпилите изменения вследствие на дълготрайните корозионни процеси.



Фиг. 4. Разположението на анализираниите зони при SEM изследване на монетата – зона А (на повърхността), зона Б (в сърцевината)

2.1. Изследване на обекта чрез сканираща електронна микроскопия на повърхността (фиг. 5)

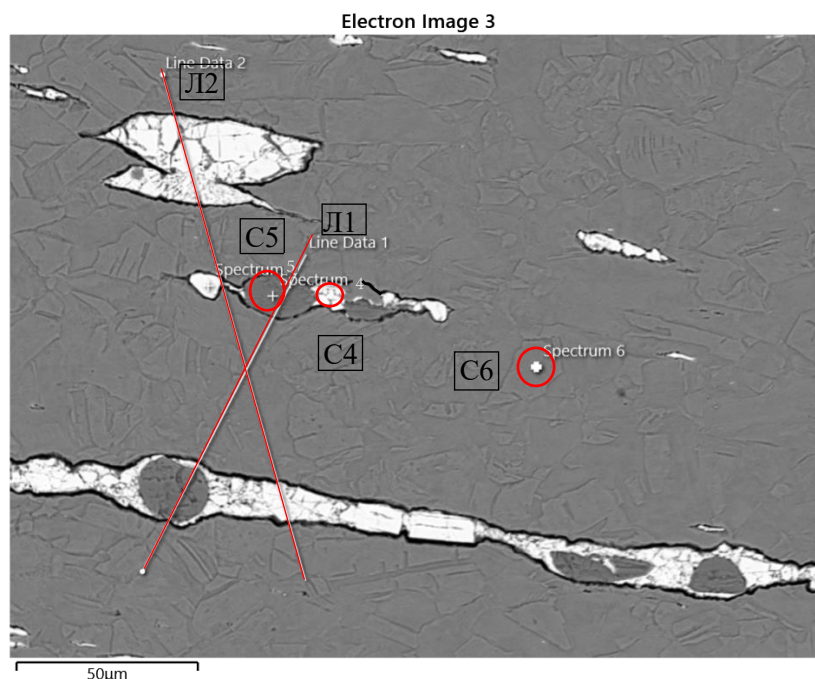
- **Определяне химичния състав на повърхността на обекта (фиг. 4, зона А), чрез енергодисперсионен рентгенов анализ (EDS)**

Извършен е анализ на повърхността с енергодисперсионен рентгенов анализ (EDS). Методът предоставя възможност за детайлно изследване на локални зони и микрозони в зърната, като дава възможност за определяне на отделни компоненти от

химичния състав на изследвания обект. Така проведеното изследване е представено на фиг. 5, като е изследван химичния състав в характерни локални зони на зърната и линейни области обозначени на разглежданата фигурата.

Получен е усреднен резултат в повърхностната зона на обекта, представени в таб. 1 и фиг. 6. Той потвърждава, че монетата е изработена от медно-оловна сплав. Наличието на олово и арсен е характерно за използваните през ранновизантийския период медни сплави, като оловото вероятно е добавено за подобряване на технологичните свойства при леенето, а арсенът е постоянен спътник в руди с наличие на олово.

Изследвани са локалните, линейни зони (Л1 и Л2) и точкови области (С4, С5 и С6) на фигура 5. Основните компоненти се явяват С, О, Fe, Ni, Cu, As и Pb (табл. 1 и фиг. 6). Всеки от тези компоненти е спътник на технологичния обект, както при неговото производство, така и в периода на престой на същия в местообитанието му в дългосрочния период от 2000 години. Наличието на въглерод, в повърхностния слой, е възможно да се е отложил от самия грунд, но по-вероятно е получен в технологичния процес на получаване. Голяма е вероятността, защитата на разтопения материал, да се е осъществява с дървени въглища. Наличието на арсен, който има пълна неразтворимост в разглежданите компоненти, е постоянен спътник в руди с наличие на олово. Кислородът е компонент, който вероятно съществува в монетата, от технологичния процес на производство, а друга част се е получила, чрез дифузионни процес, които протичат в околната среда.

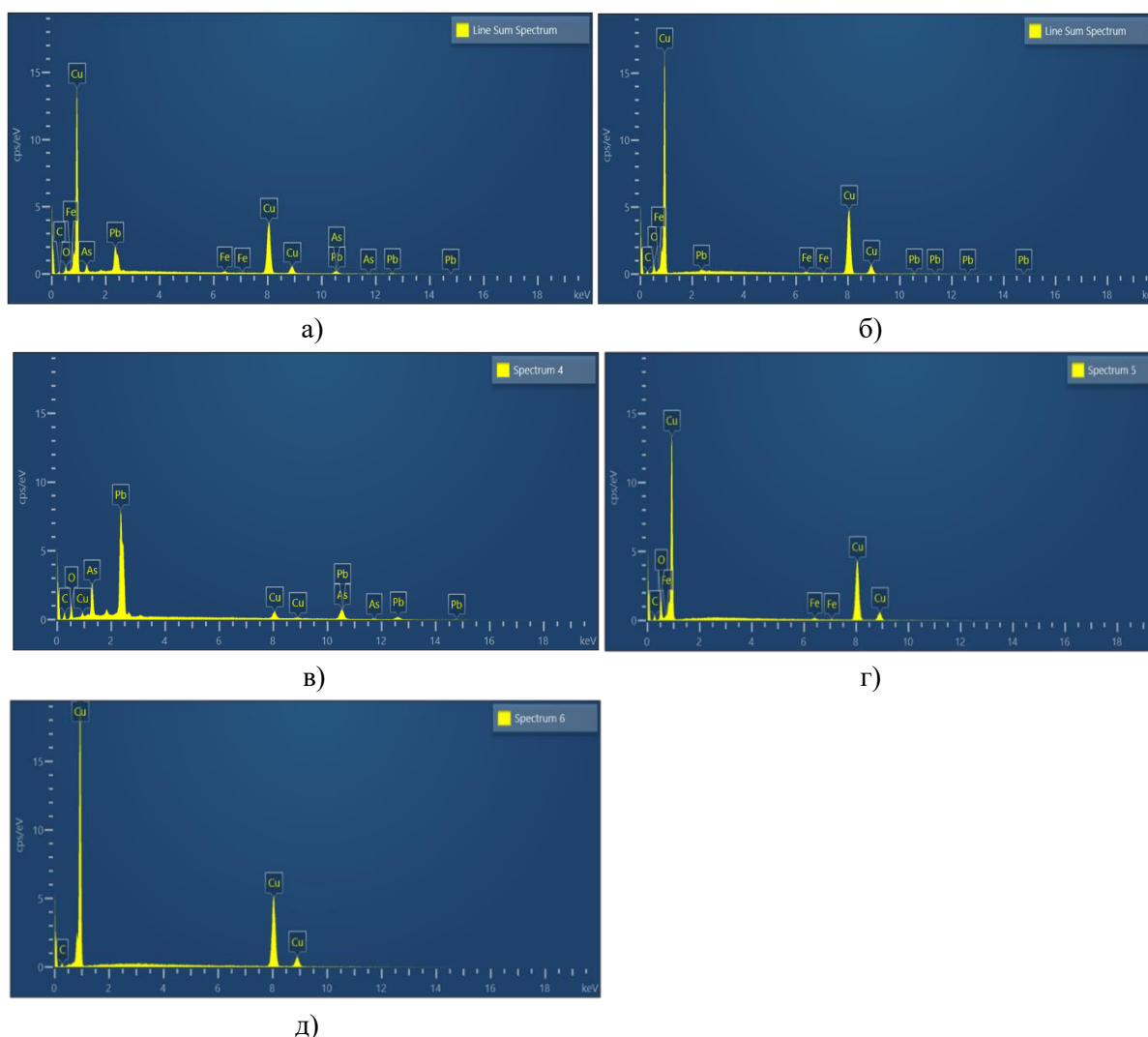


Фиг. 5. SEM изображение на характерна област от повърхнината на археологическата монета с обозначени точки за локален EDS анализ и линии за линейно сканиране

Проведения анализ създава възможност и основание да се анализират протичащите дифузионни процеси във времето и влиянието на отделните компоненти, върху изграждането на фази (химични съединения и промени в твърдия разтвор) на сплавта.

Таблица 1. Количествен химичен състав на характерни микрозони, определен чрез SEM-EDS анализ

	Map Sum spekt %	lain spekt Л1	lain spekt Л2	C4	C5	C6
C	6.88	7.98	6.13	12.16	13.08	9.15
O	1.48	4.16	3.31	10.13	10.81	-
Fe	0,26	0.64	0.85	-	0.84	-
Ni	0,28	-	-	-	-	-
Cu	84.79	85.72	66.87	7.50	75.27	90.85
As	1.38	-	4.84	11.61	-	-
Pb	4.94	1.5	18.01	58.60	-	-



Фиг. 6. Линеен и локален SEM-EDS анализ на характерни зони от повърхността на археологическата монета: а/ линеен EDS спектър (Л1), б/ линеен EDS спектър (Л2), в/ EDS спектър на точка C4, г/ EDS спектър на точка, д/ EDS спектър на точка C6

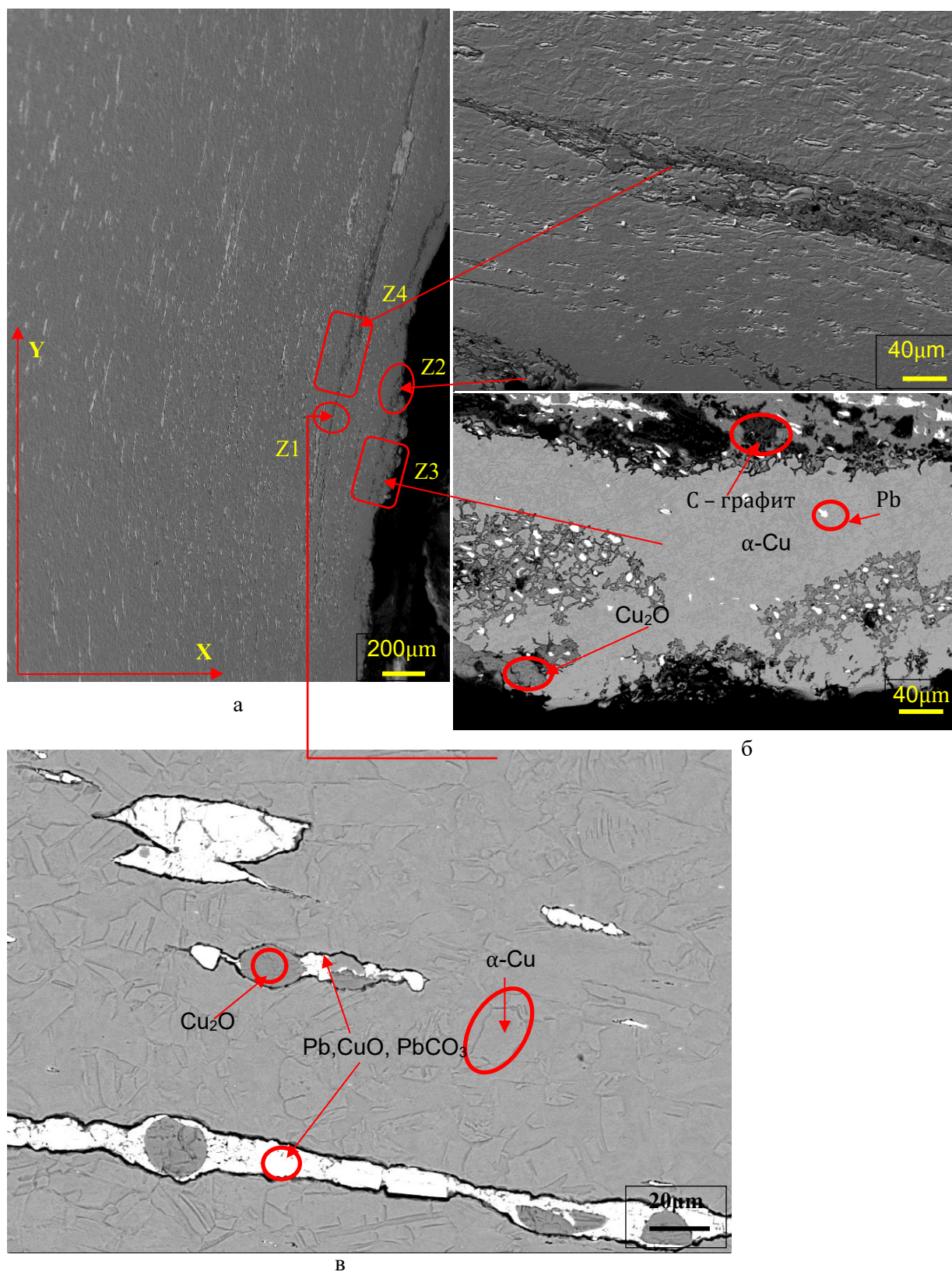
Получените резултати дават информация за състоянието на монетата, характера на формираната патина и измененията, настъпили в резултат на продължителното ѝ взаимодействие с околната среда. В микроструктурните изследвания са представени вероятните фази произтичащи на базата на проведения EDS анализ.

• **Изследване морфологията и структурата на повърхността на обекта (фиг. 4, Зона А) чрез сканираща електронна микроскопия (SEM)**

На фиг. 7 е показана микроструктурата в повърхностния слой на обекта. Микроструктурата е разгледана по-подробно в отделни микрозони на фиг. 7 а) (Z1, Z2, Z3 и Z4). Тези зони са изяснени при по-големи увеличения на фиг. 7 б) и в). В отделните микрозони са показани съществуващите фази, които са изяснени по-долу в текста. На фиг. 7 а) също така е представена координатна система, която е обвързана с макрокоординатна система на фиг. 3. Дългото време на престой е оказало съществено влияние на морфологията в повърхността на обекта.

В повърхностния слой се вижда значително количество на медни окиси и зона с наличие на въглерод под формата на графит. От фиг. 7 а) констатираме, че оловните зърна са текстурирани по направление Y (фиг. 3 и фиг. 7). Това се дължи на пластичната деформация, проведена с цел отпечатване на орнамента на монетата. Формата на оловните зърна е дискообразна, свързана с проведената пластична деформация. Деформационния процес протича при предварително подгряване в температурния интервал на протичаща рекристализация. Това се наблюдава и от равноосните зърна на твърдия разтвор α -Cu. Не се забелязват двойници.

Основната цел в разглежданата повърхностна област е анализирането на окислителния процес във времето свързан с корозионно износване. На фиг. 7 б) се показани зони от Cu_2O (C5 (фиг. 5, 6 г), табл. 1) [5], който формира зони контактуващи с повърхността и навлизащи навътре, в дълбочина на обекта. Тези зони съществуват, както в повърхността, така и в дълбочина на повърхностния слой, оградени от медни кристали (α -Cu). Това води до извода, че O прониква в дълбочина по границите на зърната и образува отделни колонии под повърхностния слой. В зоните с Cu_2O (фиг. 7 б)) контактуващи с повърхността е установено по-силно корозионно износване (отнемане част от металния повърхностен слой), а в зоните формирани като колонии под повърхността – само микропори, дължащи се на корозионно износване. В зоните с олово (фиг. 7 в)) е констатирано и наличие на O, проникнал в дълбочина до фазите на оловото и формиране на фази свързани с кислорода и получаване на механична смес от олово, меден окис и меден карбонат (C4, фиг. 5, 6 в) и табл. 1). Фазите са установени на база проведения микрохимичен анализ в отделните зони (табл. 2 и фиг. 6). В зоната на оловото се вижда и изцяло CuO (фиг. 7 в), фиг. 5 и табл. 2). Това означава, че във времето са протекли значителни дифузионни процеси, O се е транспортирал в дълбочина, по границите на зърната и е засегнал, основно оловните фази. Наличието на C в твърдия разтвор, вероятно се намира по границите на α -Cu (медта не разтваря въглерод), под формата на микрографитна фаза. Въглерода е навлязъл при провеждане на технологичния процес от защитата от дървени въглища.



Фиг. 7. Микроструктура на зона А от фиг.4 на разглеждания технологичен обект, а/ увеличение x 50, б/ Z2, Z3, Z4 увеличение x 250, в/ Z1, увеличение x 500

Таблица 2. Количествен химичен състав на характерни микрозони, определен чрез SEM-EDS анализ

	Map Sum spekt %	spekt 1 % C1	spekt 2 % C2	spekt 3 % C3
O	7.20	17.68	2.66	12.77
Cl	2.23	1.35	-	13.40
Fe	0.39	-	-	-
Ni	-	-	-	-
Cu	86.79	10.84	97.34	73.83
As	-	11.37	-	-
Pb	3.38	58.76	-	-

SEM изображенията на повърхността на монетата разкриват нееднородна микроструктура, характерна за археологически медни сплави, претърпели продължително въздействие на почвената среда.

Наблюдават се участъци с относително компактна метална повърхност, редуващи се със зони, в които са развити корозионни продукти с повишена поръзност и неравномерна морфология.

Получените изображения показват, че повърхността е химически и структурно хетерогенна, като различните микрозони се отличават със съществено различен фазов състав и степен на корозионно изменение.

Изследваната област е подбрана така, че да бъде представителна за запазената повърхност на монетата, като обхваща, както участъци с добре съхранен релеф, така и зони с видими корозионни изменения.

В отделни области се регистрират светли включвания, които по данни от EDS анализа се свързват с повишено съдържание на олово. Тези включвания вероятно представляват остатъчни оловни фази, характерни за използваната медно-оловна сплав. По повърхността се регистрират също микропукнатини и локални нарушения на целостта на корозионния слой, които са резултат от дълготрайното въздействие на влагата, кислорода и почвените компоненти.

2.2. Сканираща електронна микроскопия в сърцевината на обекта

- **Определяне химичния състав на повърхността на обекта (фиг. 4, зона Б), чрез енергодисперсионен рентгенов анализ (EDS)**

SEM анализът показва, че металната матрица е изградена от зърна, в които са разположени издължени светли включвания, ориентирани в преобладаваща посока. Морфологията и ориентацията на включванията свидетелстват за пластична деформация на материала при изработката на монетата. EDS анализът показва, че тези участъци са

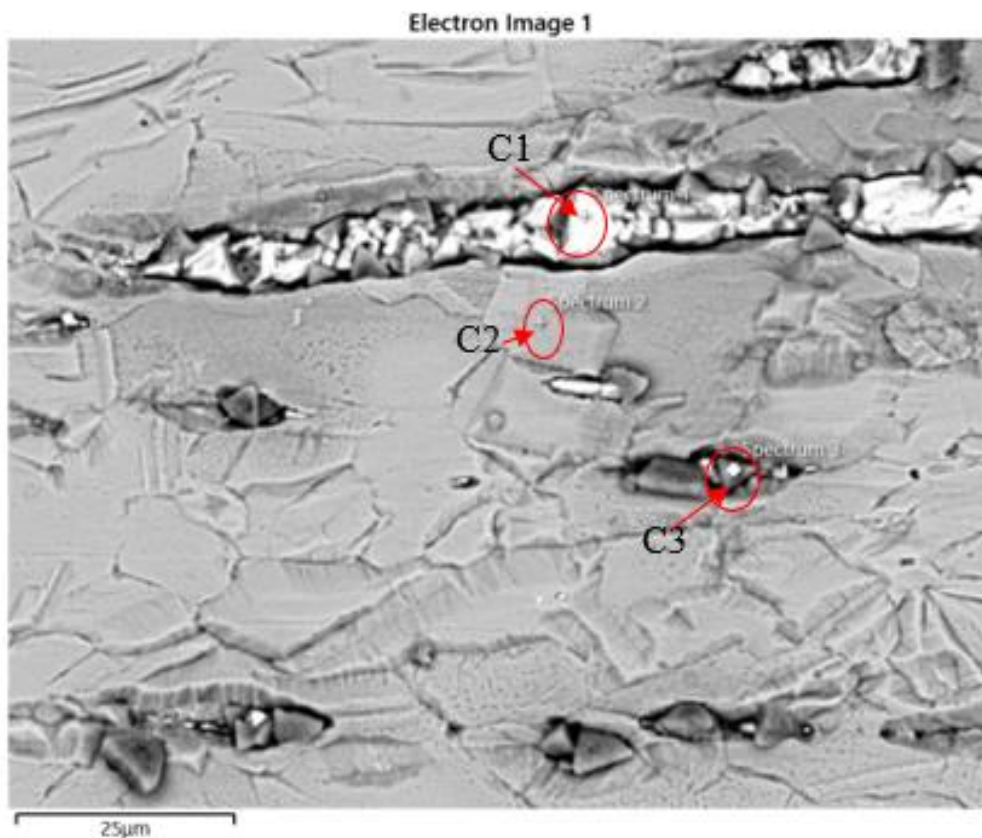
обогатени на олово, което е характерно за медно-оловните сплави, използвани през ранновизантийския период. В отделни зърна се отличават двойници, които са вследствие от проведената пластична деформация, върху матричното дъно за получаване на релефа на монетата и са остатък след протеклата рекристализация. Това показва, че заготовката на монетата се подгръва до температура повишаваща пластичността на метала, след което се нанася отпечатък, върху матричното дъно с инструмент (дорник), върху който е изобразен негативния релеф на монетата.

За определяне на химичния състав на металната основа е извършен локален SEM-EDS анализ в сърцевината на монетата, като е зачистена минимална зона от външната повърхност на монетата по схема показана на фиг. 3., а самото изследване е проведено в Зона Б на фиг. 4.

Проведен е спектрален анализ в конкретни характерни зърна на разглежданата зона, които ни дават информация за химичния състав, показан на фиг. 8. От химичния състав на конкретните точки, в отделните зърна и фази, можем аналитично да предвидим вероятния фазов състав и наличието на допълнителни компоненти, разтворени в зърната и допълнителни химични съединения. Състава на отделните точки, усреднени в разглежданата зона, са представени в табл. 2 и фиг. 9 а), б), в) и г). Средния състав ни дава информация за разглежданата сплав (медно-оловен бронз). В зоната се откроява и значително количество О, който е под формата на окиси свързани с основните компоненти мед и олово. Наличието на арсен е характерно за старовремските сплави, който се намира най-често в руди с наличие на олово.

Интерес представлява изследването в отделните точки, като в точка С2 е определен химичния състав в твърдия разтвор на α -Cu. Медта не разтваря оловото и кислорода. Вероятно отчетения О е по границите като окис и вметени атоми в отделни вакансии и е възникнал по време на производството на материала. Причини са недостатъчно разкисляване на стопилката или попадане на кислород по време на кристализацията, което води до образуване на кислород съдържащи включвания или оксидни фази в структурата.

По-значителни промени са настъпили в точка С1 – наблюдава се олово в медните зърна, като неговото наличие вероятно е резултат от дифузионни процеси по време на експлоатация или термична обработка на материала. В тези области се характеризира със значителни фазови промени, вследствие окисляването на оловото. Това означава, че в дълголетния живот на монетата са протекли дифузионни процеси на О и С1 [7]. Хлорът е вследствие от средата, в която е престояла монетата, в близост до морския бряг на черноморското крайбрежие (Бяла). Влиянието на хлора и кислорода при взаимодействие с оловото е предизвикало корозионно износване в областта на капсулираната оловна фаза и фазово разпадане на Pb, PbCl₂ и PbO. Така получената механична смес се отчита на фиг. 10 г), при проведеното микроструктурно изследване.

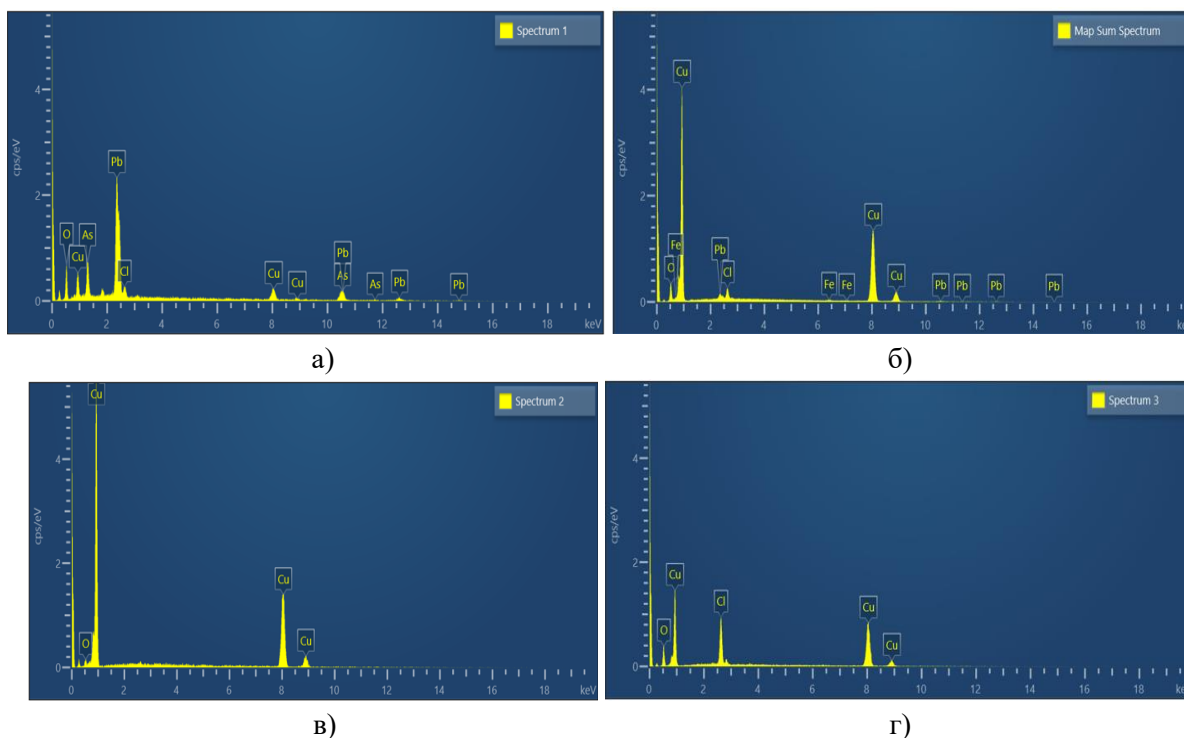


Фиг. 8. SEM микроструктура на сърцевината на археологическата монета с характерни включвания и обозначени точки за локален EDS анализ

В точка C3, фиг. 8 се наблюдават окиси от типа CuO и CuCl_2 . Вероятността от наличието на меден окис е възможно да е от металургичния процес и допълнително дифузионни процеси протичащи по границите на зърната, на кислород. Хлорът вероятно е дифундирал до вътрешността на технологичния обект [6] през вековния престой в близост до морска среда.

Подобно разпределение е характерно и може да се отчете по диаграмата Cu-Pb поради почти пълната неразтворимост на двата метала.

Наличието на арсен в концентрации до 11,61% в отделни микрозони вероятно е свързано с използваната суровина през разглеждания исторически период.



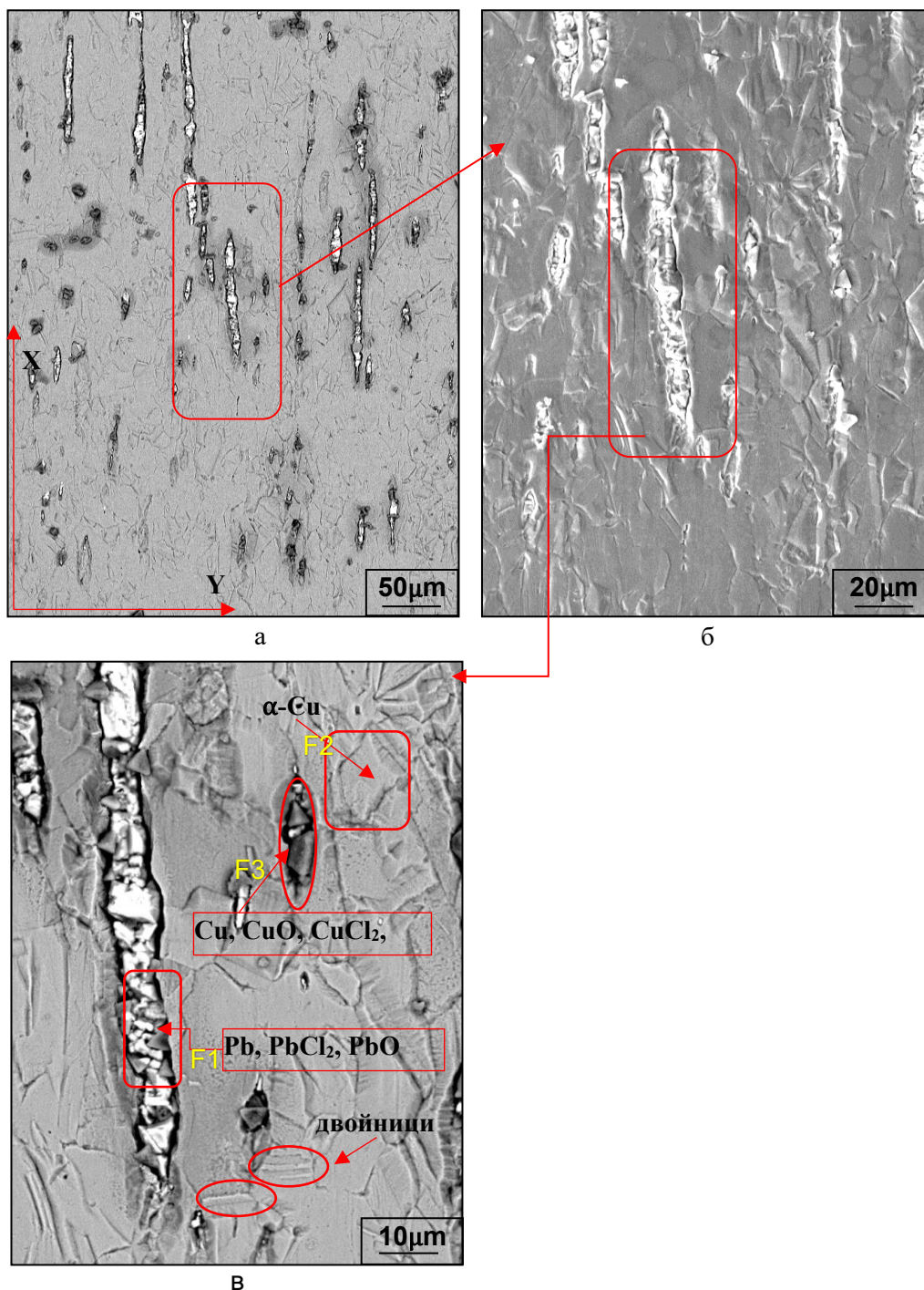
Фиг. 9. EDS спектри от характерни микрозони в сърцевината на археологическата монета: а/ общ (Map Sum) EDS спектър на анализираната област, б/ точков EDS спектър (Spectrum 1) на оловно включване, в/ точков EDS спектър (Spectrum 2) на медната матрица, г/ точков EDS спектър (Spectrum 3) на корозионно изменена медна матрица

Локалните EDS анализи разкриват съществена химична хетерогенност. В отделни микрозони съдържанието на Pb достига 58,60%, докато в други практически липсва. Това съответства на наблюдаваните в SEM изображения светли издължени включвания и показва, че оловото е разпределено като самостоятелна фаза в медната матрица, а не е разтворено в нея.

- **Изследване морфологията и структурата на повърхността на обекта (фиг. 4, Зона Б), чрез сканираща електронна микроскопия (SEM)**

На фиг. 10 е представена микроструктура на разглеждания обект в средната зона (фиг. 3, зона Б). Разглеждани са структури, с различни увеличения, с цел изясняване морфологията и възможното текстуриране на зърната, вследствие производствения технологичен процес (фиг. 8 а)). Разгледани са и отделни характерни зони, с по-големи увеличения, фиг. 10 б) и в), където основно е обърнато внимание на фазови трансформации при дългогодишния престой на историческия обекта. От предварително направения анализ на монетата (предходната точка), е установено медно-оловна сплав (бронз). Подбора на такава сплав от древните майстори, вероятно не е случаен. Наличието на олово подобрява леярските свойства. Липсват твърди фази, които влияят отрицателно, върху пластичността на метала. По този начин се получава качествен позитивен отпечатък, върху повърхността на монетата от деформацията инструмент. Медта се наклепва, но и рекристализира над 250-300°C. Вследствие на проведения

технологичен процес за получаване на монетата и използваната сплав мед-олово (оловото не се разтваря в медта), се наблюдава характерната текстура спрямо оловото, което се е капсулирало в отделни зони и формата не влияе, върху рекристализацията (оловото рекристализира при стайна температура и не влияе върху формата на капсулираната област). В структурата, при по-голямо увеличение (фиг. 10 в), се проявява незначително количество двойници, вследствие на протеклата рекристализация.



Фиг. 10. Микроструктура на зона Б от фиг. 4 на разглеждания технологичен обект: а/ увеличение x 200, б/ увеличение x 500, в/ F1, F2, F3 (механични смеси), увеличение x 1000

По-голям интерес представляват съществуващите фази, които са показани на фиг. 10 в) и тяхната трансформация. Вероятността за съществуването на тези фази в изходно състояние е наличието на α -Cu, Pb и възможност за медни окиси, получени при технологичния процес, вследствие не добро разкисляване на сплавта. Анализът показва равноосна структура на α -Cu с размер на зърната около 10–15 μm . В следствие на много години се проявява частична фазова трансформация в оловната фаза и окиса. В оловото (зона F1) на база проведения EDS анализ и силно раздробена оловна фаза на отделни зърна, довела до получаване на механична смес, като се разкрива разпадане на чистото олово, в следствие на корозионното износване на олово, оловен двухлорид и оловен окис. Подобно фазова трансформация се засича и в зона F3, където допълнително констатираме получаване на меден двухлорид. В медната фаза (зона F2), от проведеното по-горе EDS, не се отчита фазова трансформация, освен незначително количество кислород. Той не се разтваря в медта, най-вероятно се е отложил по границите на зърната или в някои ваканции.

Анализът е доказателство, че във времето протичат, независимо от ниската температура, дифузионни процеси, при което по границите на зърната се транспортират атоми от типа хлор и кислород, които са в контактната зона на повърхността.

SEM анализът на повърхността, показва наличие на структурна и химична хетерогенност, обусловена от дълготрайното въздействие на корозионните процеси. Освен медната основа са установени локални области, обогатени с кислород и хлор, което свидетелства за образуване на корозионни фази, характерни за продължително взаимодействие с почвената среда. Наличието на оловни включвания и неравномерното разпределение на химичните елементи показват, че процесите на корозия са протекли локално и с различна интензивност, върху отделните участъци.

Заклучение

Проведените SEM-EDS изследвания позволиха да бъдат определени микроструктурните особености, химичният състав и корозионните изменения в повърхностния слой и сърцевината на изследваната ранновизантийска монета. Установено е, че монетата е изработена от медно-оловна сплав с локално присъствие на арсен, като разпределението на оловната фаза съответства на характерната практически пълна неразтворимост, между двата компонента.

Микроструктурният анализ показва равноосна структура на α -Cu с размер на зърната около 10–15 μm и пластично деформирана оловна фаза, ориентирана по направлението на деформацията. Това потвърждава, че след получаването на заготовката, чрез леене е приложено пластична деформация при предварително подгряване, при което върху монетата е отпечатан релефът посредством матрица.

Повърхностният слой е претърпял значителни корозионни изменения, изразяващи се във формиране на медни оксиди и локално развитие на пореста корозионна структура.

Установено е, че кислородът и хлорът са проникнали в дълбочина предимно по границите на зърната, където са предизвикали корозионно преобразуване на оловната

фаза и образуване на вторични корозионни продукти. Наличието на хлориди е характерно за дългогодишен престой в крайбрежна среда и е в съответствие с мястото на откриване на монетата в района на нос „Св. Атанас“ край гр.Бяла.

Установено е, че кислородът и хлорът проникнали в дълбочина, влияят и върху фазовата трансформация на окисните фази.

Получените резултати показват, че комплексният SEM-EDS анализ предоставя надеждна информация, както за технологията на изработване на монетата, така и за механизмите на корозионно изменение през многовековния ѝ престой в почвената среда. Данните могат да бъдат използвани при археометричната интерпретация на находката, както и при избора на подходящи методи за нейното консервиране и реставрация.

Литература

1. Златева, Б., Кулев, И. (2016). Археометрия в България през последните десет години. Българско е-Списание за Археология, 6(1), 109–134.
2. Филипова, Св. (2020). Монети и монетна циркулация през Късната античност (294–498 г.) по Горното и Средното течение на река Струма. София: Про Виас. ISBN 978-619-90823-7-9.
3. Di Fazio, M., et al. (2019). Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B.C.). Scientific Reports, 9, Article 12668.
4. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2018). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 4th ed. New York: Springer. 550 p. ISBN 978-1-4939-6675-5.
5. Inberg, A., Ashkenazi, D., Cohen, M., Iddan, N., Cvikel, D. (2018). Corrosion products and microstructure of copper alloy coins from the Byzantine-period Ma'agan Mikhael B shipwreck, Israel. Microchemical Journal, 143, 400–409.
6. Reimer, L. (1998). Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. 2nd ed. Berlin: Springer. 527 p. ISBN 978-3-540-62914-0.
7. Scott, D. A. (2002). Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation. Los Angeles: Getty Conservation Institute. ISBN 978-0-89236-638-5. pp. 79–303.