

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СЪСТАВА И СТРУКТУРАТА НА ПАТИНАТА ВЪРХУ АРХЕОЛОГИЧЕСКИ МЕДНИ МОНЕТИ ОТ НОС СВЕТИ АТАНАС, БЯЛА, ОБЛАСТ ВАРНА

Инж. Диана Петрова

Технически университет – Варна

Доц. д-р инж. Ярослав Аргиров

Технически университет – Варна

Резюме: В настоящото изследване са представени анализи на химичния и фазовия състав на патината в исторически технологичен обект, открити при археологически разкопки на нос „Свети Атанас“, гр. Бяла, област Варна. Изследваните обекти представляват ранновизантийски медни монети, чиито повърхности са претърпяли продължителни корозионни изменения вследствие на многовековен престой в почвена среда, разположена в непосредствена близост до Черно море. За характеризиране на патината са използвани рентгенофлуоресцентен спектрален анализ, енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS/EDX) и рентгеноструктурен фазов анализ. Чрез приложените методи са определени елементният и фазовият състав на повърхностния слой са идентифицирани основните продукти на корозия. Установено е, че патината е изградена предимно от медни оксиди, като са регистрирани също железни оксиди и оловосъдържащи фази, формирани в резултат на продължителни окислителни и дифузионни процеси. Получените резултати допринасят за изясняване на механизмите на формиране на патината, състоянието на запазеност на археологическия артефакт и влиянието на крайбрежната среда върху корозионните процеси, като предоставят ценна информация за неговата археометрична интерпретация, консервация и реставрация.

Ключови думи: исторически технологичен обект, патина, археологическа монета, EDS/EDX, химичен състав, фазов състав, корозия, археометрия, нос „Свети Атанас“, Бяла.

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE PATINA ON ARCHAEOLOGICAL COPPER COINS FROM CAPE ST. ATHANAS, BYALA, VARNA REGION

Eng. Diana Petrova

Technical University – Varna

Assoc. Prof. Dr. Eng. Yaroslav Argirov

Technical University – Varna

Abstract: This study presents analyses of the chemical and phase composition of the patina in historical technological objects discovered during archaeological excavations on

Cape St. Atanas, Byala, Varna region. The objects studied are early Byzantine copper coins, whose surfaces have undergone prolonged corrosion changes as a result of centuries-long stay in a soil environment located in close proximity to the Black Sea. X-ray fluorescence spectral analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS/EDX) and X-ray structural phase analysis were used to characterize the patina. The applied methods determined the elemental and phase composition of the surface layer and identified the main corrosion products. It was found that the patina is mainly composed of copper oxides, with iron oxides and lead-containing phases also recorded, formed as a result of prolonged oxidation and diffusion processes. The obtained results contribute to the clarification of the mechanisms of patina formation, the state of preservation of the archaeological artifact and the influence of the coastal environment on corrosion processes, providing valuable information for its archaeometric interpretation, conservation and restoration.

Keywords: *historical technological object, patina, archaeological coin, EDS/EDX, chemical composition, phase composition, corrosion, archaeometry, Cape "St. Atanas", Byala*

Въведение

Обектите на експериментално изследване на статията са от археологическия обект на нос Свети Атанас, който се намира на 50 км южно от Варна и на около 3 км южно от Бяла (фиг. 1). В обекта 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.



Фиг. 1. Късноантичната крепост нос св. Атанас

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 [2] 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.

Археологическите метални артефакти, открити в райони, разположени в близост до морския бряг, често са подложени на интензивни корозионни процеси [3], 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.

Настоящото изследване има за цел да характеризира микроструктурата и химичен състав на патината [4], на археологически монети, открити от разкопките при нос „Свети Атанас“, чрез прилагането на определяне на макроструктурен анализ, рентгенофлуорисцентна спектрометрия (XRF) и рентгеноструктурен фазов анализ. Получените резултати предоставят информация за структурата на патината, разпределението на легиращите елементи и настъпилите корозионни процеси, като допринасят за по-доброто разбиране на технологията на изработка и процесите [8][9], протекли при съхранението на артефактите в почвената среда.

1. Методики на изследване

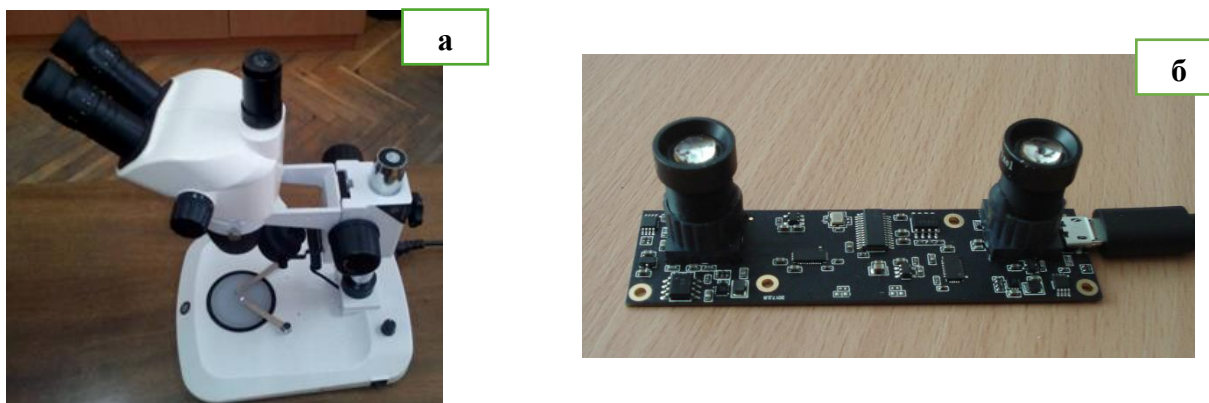
Методика за определяне на макроструктурен анализ

Макроструктурните изследвания представляват наблюдение на технологични обекти с просто око и малки увеличения – до 50 пъти. Наблюдават се външните повърхнини – лом, и др. интересни зони. Фрактографското изследване е изследване, при което наблюдаваме зоните, без допълнителна намеса (механично повреждане).

С помощта на микроскоп се правят снимки на интересни зони там, където сплавта е разрушена, има пори и шупли. Външни белези на база, на които се формират представите ни за приложението на обекта, евентуалната му технология и време, през което е произведено (форма, размери, декоративни елементи).

Макроскопическото изследване на артефакти, се явява първия необходим етап при фрактографското изследване.

За провеждане на изследването е използван оптичен микроскоп на фирмата Euromex (фиг. 2, а). Допълнителната камера, с която се правят снимките е модулна USB стерео камера (фиг. 2 б).



Фиг. 2. Фрактографското изследване, а) микроскоп "Euromex", б) модулна USB стерео камера

Наличието на окиси, пукнатини, пори, разрушения ни дават допълнителна информация за детайла. Предварителен анализа на разрушената повърхнина се осъществява с външен оглед и заснемане.

Методика за определяне на микроструктурен анализ

За изследване на микроструктурата е използван металографски микроскоп KERN OPTIK OLM 170, който притежава необходимия набор от окуляри и обективи. Като допълнително оборудване, микроскопът разполага с дигитална фотокамера „ProGresCT3“, която е свързана към компютър.

Върху пробата се подготвя малка зона за микроструктурно наблюдение, която се шлифова и полира до получаване на подходяща повърхност. Обработката се извършва внимателно, за да не се повреди околната повърхност и да се запази автентичният вид на артефакта.

След полирането зоната се почиства и се извършва предварително микроструктурно изследване за установяване на неметални включвания и микропори. Следва проявяване на структурата с подходящ реактив за медни сплави, като при необходимост процесът се повтаря.

Наблюдението започва с малки увеличения за определяне на типа структура, а установените характерни зони и фази се изследват с по-големи увеличения за по-детайлен анализ.

Методика за определяне на рентгенофлуоресцентен спектрален анализ

Рентгенофлуоресцентна спектрометрия (XRF) е безразрушителна техника използвана за определяне и измерване на концентрацията на елементи, присъстващи в твърди, прахообразни и течни материали [5][7]. Рентгенофлуоресцентната спектрометрия позволява качествен и количествен анализ на широк спектър от химични елементи, с изключение на леките елементи като въглерод, азот и кислород, като обхватът зависи от използваната калибровка. Тя е особена с второстепенното (или флуоресцентно) облъчване на материал, който е бомбандиран от високо енергийни рентгенови или гама лъчи. Подходящ е за метал, стъкло, керамика и строителни материали, в сферите на геологията и археологията.

Използваният рентгенофлуоресцентен преносим апарат Bruker S1 Sorter има проста е оборудван с рентгенова тръба с Ag анод и SiPIN детектор. Измерването се извършва в неразрушаващ режим директно, върху повърхността на изследвания обект, като се използва режим „Standard Alloys“. Bright сензорния екран позволява на анализатора измервания при всякакво осветление. Анализаторът използва добре позната операционна система Microsoft Windows.

Металоанализатора S1 е калибриран за голям брой сплави, което позволява бързо и надеждно да се анализират повечето метали. От получения химичен състав на рентгенофлуоресцентен анализатор и фазовия състав получен от качествения рентгеноструктурен анализ, можем да се анализира изследваната сплав от диаграмата на състояния и да се отчете получените фази по металографски метод.

Методика за определяне на енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS/EDX)

Енергодисперсионната рентгенова спектроскопия е физикохимичен метод за анализ, използван за определяне на елементния състав на различни материали. За провеждането на EDS анализа е използван сканиращ електронен микроскоп ZEISS EVO 10 (фиг. 3), работещ в диапазон на ускоряващото напрежение 0,2–30 kV и оборудван с енергодисперсионен детектор за рентгеново излъчване. Комбинирането на сканиращата електронна микроскопия с EDS позволява едновременно изследване на морфологичните и микроструктурните особености на обекта и определяне на неговия елементен състав.

Принципът на метода се основава на взаимодействието, между електронен сноп и атомите на изследвания материал. Когато високоенергиен електрон удари атома, той избива електрон от неговата вътрешна обвивка. Полученото празно място веднага се запълва от друг електрон, който идва от по-външна обвивка с по-висока енергия. При това преминаване се отделя излишна енергия под формата на рентгеново лъчение. Тъй като енергийните нива на всеки химичен елемент са уникални, отделените рентгенови лъчи служат като специфичен отпечатък, по който компютърът разпознава конкретния елемент.

Методът има няколко големи предимства. Той позволява едновременно качествен и количествен анализ, които показват точния процент на отделните съставки. Много полезна функция е елементното картиране, при което софтуерът оцветява различните елементи с различни цветове и показва как точно са разпределени по повърхността. Освен това анализът е изключително бърз и обикновено не разрушава структурата на изследвания обект.

Анализът на много леки елементи е затруднен поради ниската енергия и слабата интензивност на характерното им рентгеново лъчение, както и поради поглъщането му в пробата и детектора. Поради това надеждността на определянето на леките елементи зависи от използвания детектор и условията на измерване. Освен това дълбочината на взаимодействие на електронния сноп с материала зависи от ускоряващото напрежение и състава на пробата, поради което получената EDS информация се отнася за локален обем около изследваната област, а не само за строго определена повърхностна дълбочина.



Фиг. 3 Електронно сканиращ микроскоп ZEISS EVO10

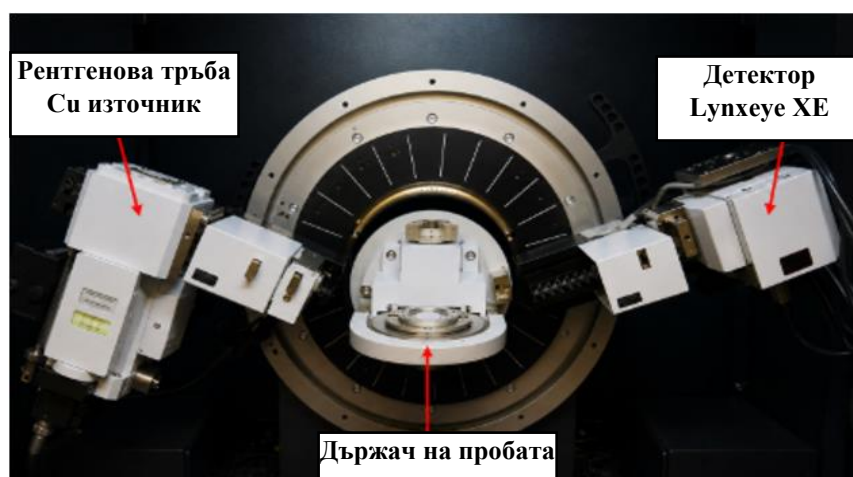
Методика за определяне на рентгеноструктурен фазов анализ (качествен анализ)

Фазовият анализ на изледваните артефакти е извършен с помощта на рентгеноструктурен дифрактометър Bruker D8 Advance (фиг. 4) оборудван с рентгенова тръба с Cu източник и детектор LynxEye XE. Сканирането се извършва в ъглов диапазон приблизително 40–130°. Дифрактометърът е предназначен за определяне на фазов състав, параметрите на кристалните решетки и изучаване на несъвършенствата в кристалния строеж на образците. Рентгенограмата представлява резултат от суперпозицията на отделните фази, като интензитета на линиите им са пропорционални на техните количества в сплавите. Затова фаза, съдържанието, на която в сплавите е малко, се представя от най-интензивните си линии, които се наричат "реперни" линии.

За установяване природата на фазите, присъстващи в сплавта, се препоръчва от общия ред на получените стойности d_{hkl} да се отделят редовете, характерни за всяка фаза. Следва сравняване с табличните значения за всяка фаза, индицират се максимумите и изчисление периода на решетките на всяка фаза.

В справочните таблици са представени междуплоскостните разстояния и относителните интензитети на линиите за очакваните фази. При идентифицирането на фазите експериментално определените стойности на междуплоскостните разстояния се съпоставят със справочните данни. За потвърждаване на съответствието се използват характерните, най-интензивни линии на съответната фаза, определени като реперни. При съпоставянето се отчита, че интензитетът на реперните линии в експерименталната рентгенограма може да се различава от посочения в справочните таблици. Поради това идентифицирането на фазата се извършва въз основа на съвпадението на междуплоскостните разстояния и наличието на характерните за фазата линии, а не само по техния интензитет.

След изключване на линиите на определената фаза, се определя втората фаза, чрез съпоставяне на d_{hkl} (експериментално) с табличните стойности за други очаквани фази. В многофазни сплави d_{hkl} се провежда неколkokратно, докато се идентифицират линиите на рентгенограмата.



Фиг. 4. Рентгеноструктурен дифрактометър Bruker D8 Advance

2. Провеждане на изследването

Трите изследвани монети (фиг. 5) са открити при археологически проучвания на Късноантичната крепост на нос „Св. Атанас“, край гр. Бяла, и са пребивавали продължително време в почвена среда в непосредствена близост до Черноморското крайбрежие. По повърхността им се установяват отлагания с различно оцветяване. Тези различия дават основание да се предположи различен химичен състав на повърхностните образувания и различна степен на протичане на корозионните процеси.



Фиг. 5 Монети с патина, корозионно износени

2.1. Макроструктурен анализ на монети 1, 2 и 3 от Късноантична крепост на нос "Св. Атанас", край гр. Бяла“

При макроструктурното изследване на трите монети се разглеждат видимите повърхностни особености, без да се прави категорично определяне на техния вид и състав единствено въз основа на външните белези. Установените различия във външния вид са основание за последващото изследване, чрез което да се установи връзката, между състава на металната основа и характера на формираните повърхностни отлагания.



Фиг. 6 Изследвана монета 1 от Късноантична крепост на нос "Св. Атанас", край гр. Бяла“

Монета 1 (фиг. 6), се характеризира със силно развита и неравномерна патина, покриваща почти цялата видима повърхност. Доминиращото зелено оцветяване е показателно за развитието на корозионни процеси, свързани с медта и нейните съединения. Наличието на хлориди в патината може да се свърже с близостта на находката до морския бряг и въздействието на морската среда. Допълнително влияние оказва пясъчният грунт, който е способствал за механичното износване и частичното разрушаване на металната повърхност. При тази монета металната основа е силно видоизменена, а развитието на патината продължава и в дълбочина на монетата, което свидетелства за продължаващ корозионен процес.

Монета 2 (фиг. 7), се отличава с преобладаваща кафява патина, в която локално се наблюдават зеленикави участъци. Повърхността е сравнително равномерно корозирала, като оригиналният метал е до голяма степен покрит от натрупаните корозионни процеси. Червено-кафявите оттенъци могат да бъдат свързани с образуването на медни корозионни съединения (Cu_2O), докато синьо-зелените участъци са резултат от развитието на други медни съединения - карбонатни или хлоридни. Цветовата гама на патината е от особено значение при сравнителното изследване на монетите от района, тъй като тя е свързана с химичния състав на сплавта и с условията на корозионното въздействие.



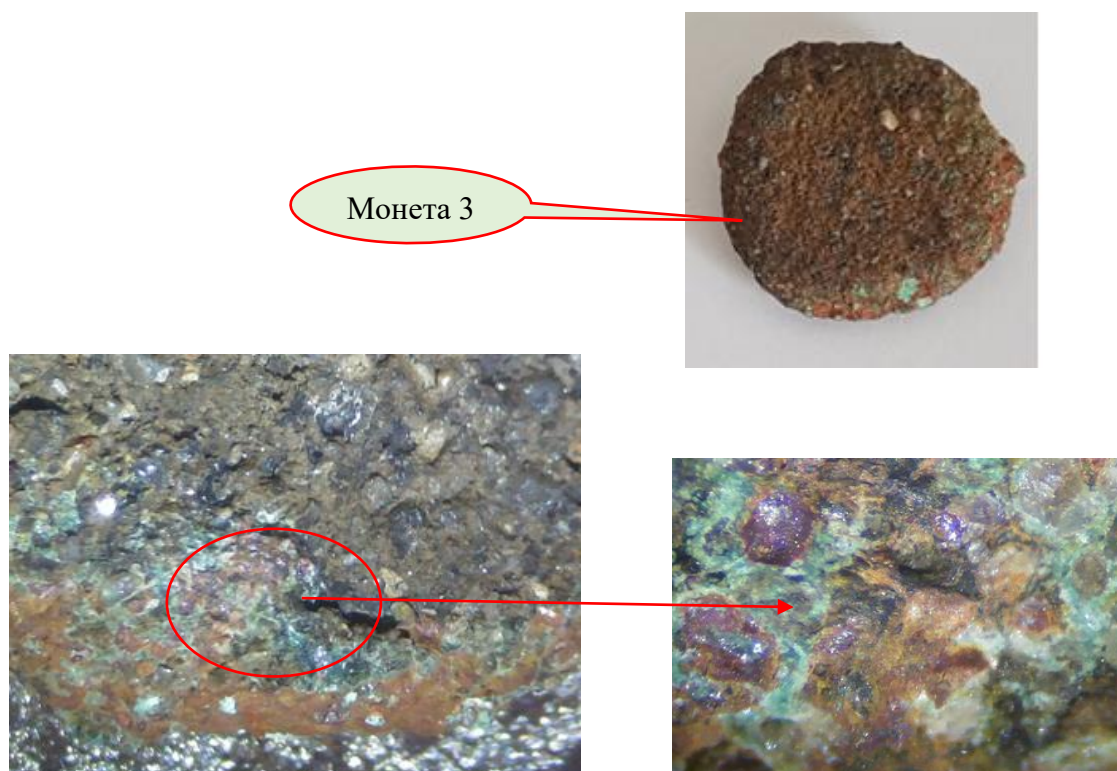
Фиг. 7 Изследвана монета 2 от Късноантична крепост на нос "Св. Атанас", край гр. Бяла“

Монета 3 (фиг. 8), се характеризира с преобладаваща тъмнокафява до почти черна патина, с наличие на отделни песъчинки и зеленикави участъци по периферията и повърхността.

Патината има по-грапава и зърнеста структура, което свидетелства за продължително въздействие на почвената среда и формиране на многослоен корозионен процес. Металната повърхност е силно изменена и значителна част от монетата е покрита от корозионни натрупвания. Както при останалите образци, цветовата характеристика на патината следва да се разглежда във връзка с химичния състав на метала.

Цветовите различия, между трите монети не са само визуален белег, а могат да дадат информация за протичалите корозионни процеси. Те са обусловени, както от химичния състав на металната сплав, така и от условията на средата – наличие на влага, хлориди, пясъчен грунт, морско влияние и продължителността на престоя в почвата. При монета 1 влиянието на морската среда и хлоридите, а също така и състава на монетата е особено важно при осмислянето на силно развитата патина.

Патината е основен фактор, за определяне стареенето на монетата поради факта, че между патината и основния материал, протичат дифузионни процеси, при контакта между двата слоя и се явяват локални химични връзки.



Фиг. 8 Изследвана монета 3 от Късноантична крепост на нос "Св. Атанас", край гр. Бяла“

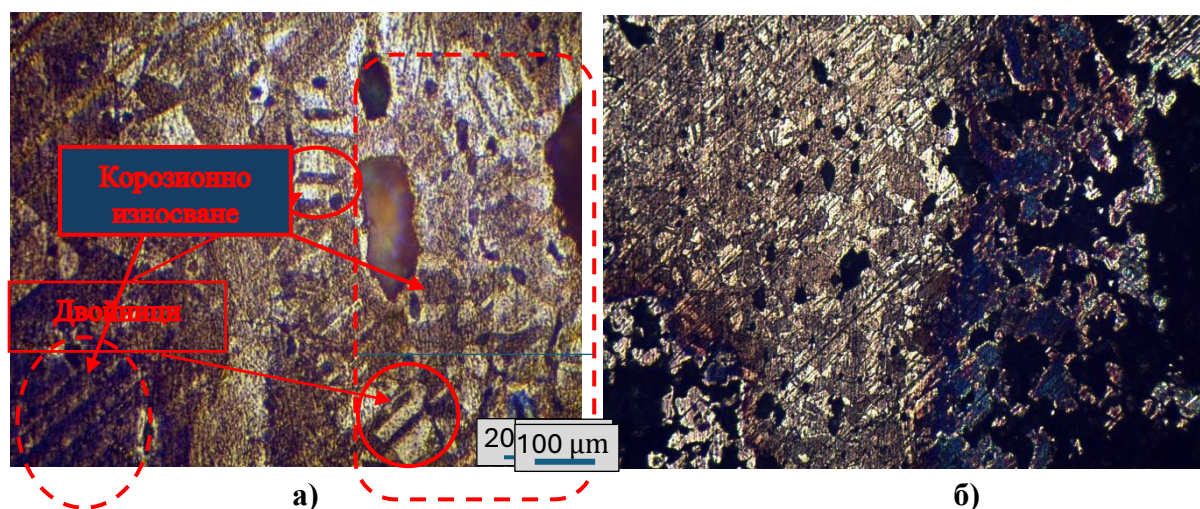
2.2. Микроструктурен анализ

Монета 1 (фиг. 6) се характеризира със силно корозирала и неравномерна повърхност, по която се наблюдават множество вдлъбнатини и локални нарушения на повърхностния слой. Характерът и степента на тези изменения ще бъдат разгледани подробно при последващия микроструктурен анализ.

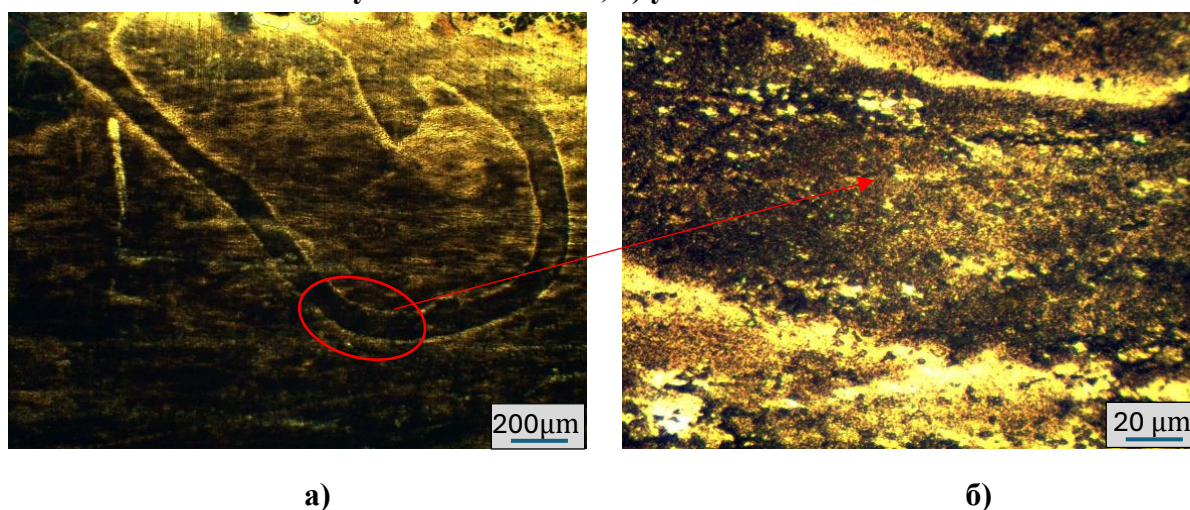
На фиг. 9 а), при провеждане на микроструктурния анализ се наблюдава, силно корозионно износване в повърхностния слой, дължащо се на проникващи окислителни компоненти, през патината и навлизащи в метала на монетата. Дефектите се виждат и под повърхностния слой. Дебелината на повърхностния износен слой е 400 μm .

На фиг. 9 б) се разкрива едрозърнеста структура (с размер на зърната 40 μm) и наличие на двойници.

На монета 2 е направена структура в повърхностния слой. Отчетените двойници са в следствие на проведената пластична деформация. Едрозърнестият характер на структурата предполага и последващ етап на рекристализационно отгряване.



Фиг. 9 Микроструктурно изследване в повърхностния слой на монета 2, а) увеличение x 100, б) увеличение x 500



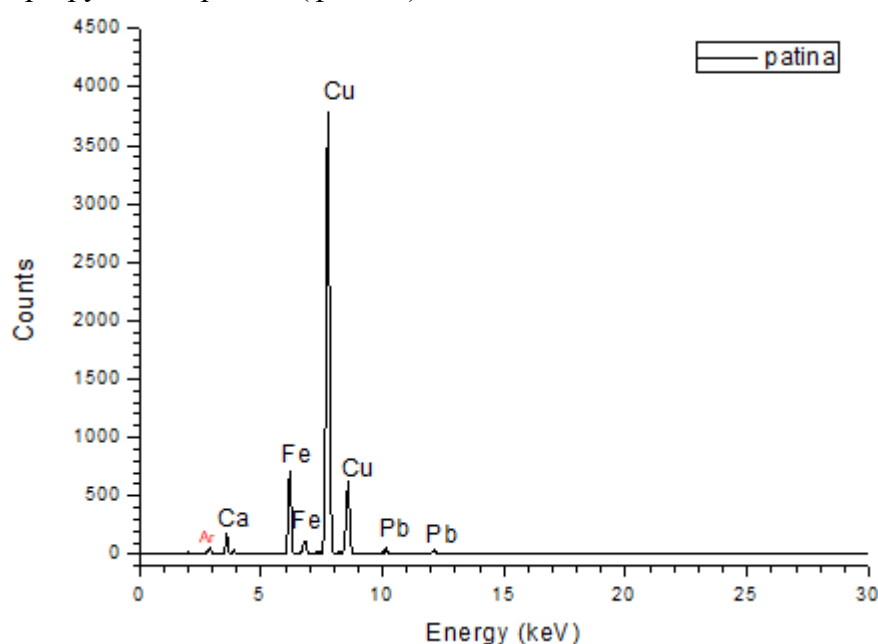
Фиг. 10 Микроструктурно изследване в повърхностния слой на монета 3, а) увеличение x 50, б) увеличение x 500, в) увеличение x 100

На фиг. 10 а) е представен микроструктурен анализ на монета 3. Наблюдаваме отпечатък (остатък) в следствие гравюрата на монетата. Очертаната зона е силно

издребнена, както се вижда от фиг. 10 б). На фиг. 10 в) е показана окислена зона формирана при обработка на материала (металургичен дефект), а дефектът е вследствие на корозионното износване на монетата, като има линеен характер и има формата на пукнатина.

2.3. Химически анализ на повърхнината монета 1

След почистване на медна сечена монета 1, описана и представена в източник [1], са извършени качествени анализи за идентифициране на елементарния състав на патина, посредством преносима рентгенофлуоресцентна спектроскопия с енергийна дисперсия (EDXRF) в неразрушаващ режим (фиг. 11).



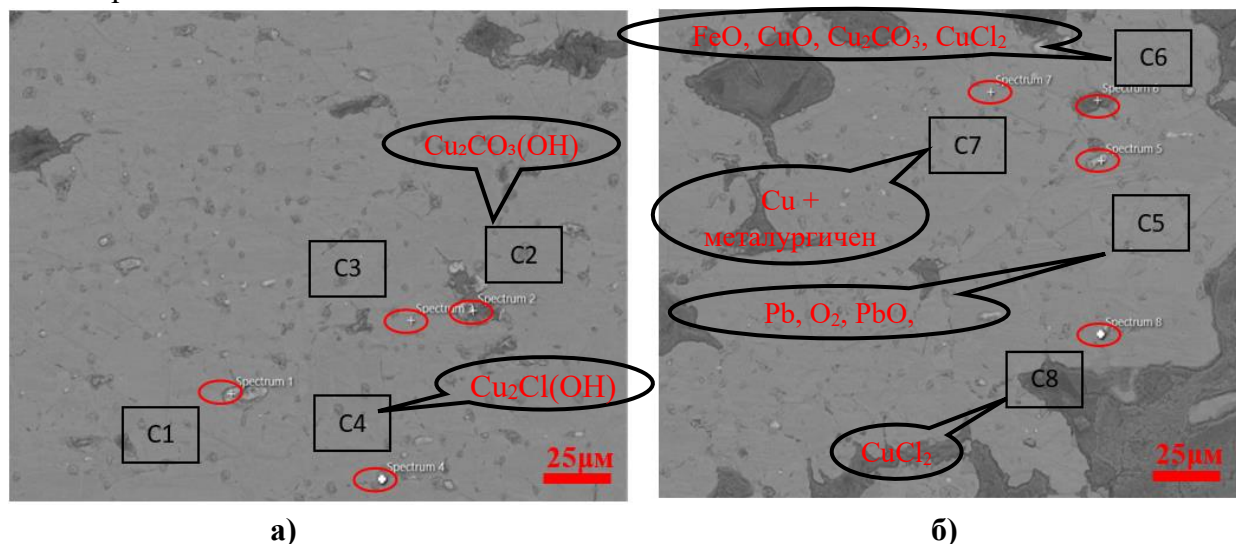
Фиг. 11. Химичен състав на патина

На артефакта е направен химичен анализ на патината, който представлява основната задача на настоящото изследване, с цел анализиране вид на патината, цвят, форма и др. При проведения анализ се получават пикове на мед, калций, олово и желязо. Вероятно апаратът по-трудно анализира наличието на леки елементи – от типа на кислород, които са явни и са дифундирали навътре в монетата, и са довели до окисление на наличното оловото в дълбочина. В дефектиралата зона също се вижда корозионно поразяване в дълбочина (около 40 μm). Микроструктурата и химичния състав в отделните фази и окиси по повърхността (EDS) са представени в статия „Изследване структурата и свойствата на исторически технологични обекти от нос Свети Атанас, Бяла, област Варна“, на фиг. 7 и табл. 1.

2.4. Енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS)

На монета 2 е извършен EDS анализ, в повърхността, като е отчетен средния химичен състав и състава в определени точки. Разгледани са 2 зони – зона 1 и зона 2, които са показани в табл. 1 и фиг. 13. От структурата, представена на фиг. 12, и данните от табл. 1 и фиг. 13 може да се определи общият химичен състав. Наличието на олово е

незначително и сумарното му съдържание в общия обем е под 1%, въпреки че в отделните анализирани фази са отчетени локални концентрации от 34,08% в зона 1 (C1) и 44,63% в зона 2 (C5). Тези стойности характеризират състава на конкретните локални области, а не съдържанието на олово в целия изследван обем.



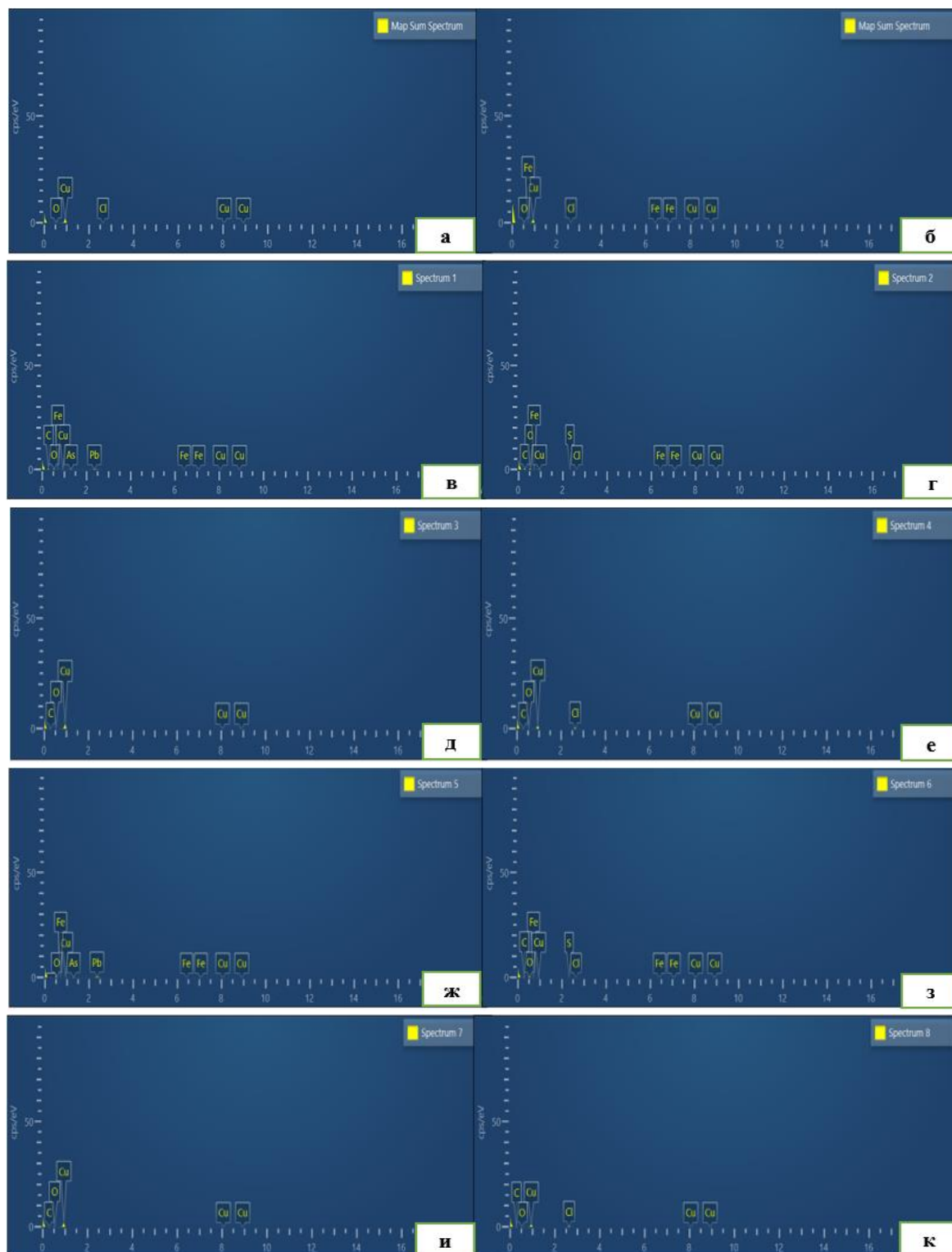
Фиг. 12 Изображение на характерна област от повърхнината на археологическата монета 2 (в две зони), с обозначени точки за локален EDS анализ

По-значително количество на хлор, който е вследствие на морската среда и грунда, се е разтворил в конкретни фази на сплавта, които се формират по границите на медните зърна (CuCl_2) (C4 и C8). Установи се и наличие на въглерод в конкретните точки – C1, C2, C3 и C4.

Таблица. 1 Химичен състав на характерни точки от монета 2 (в две зони), определен чрез EDS анализ

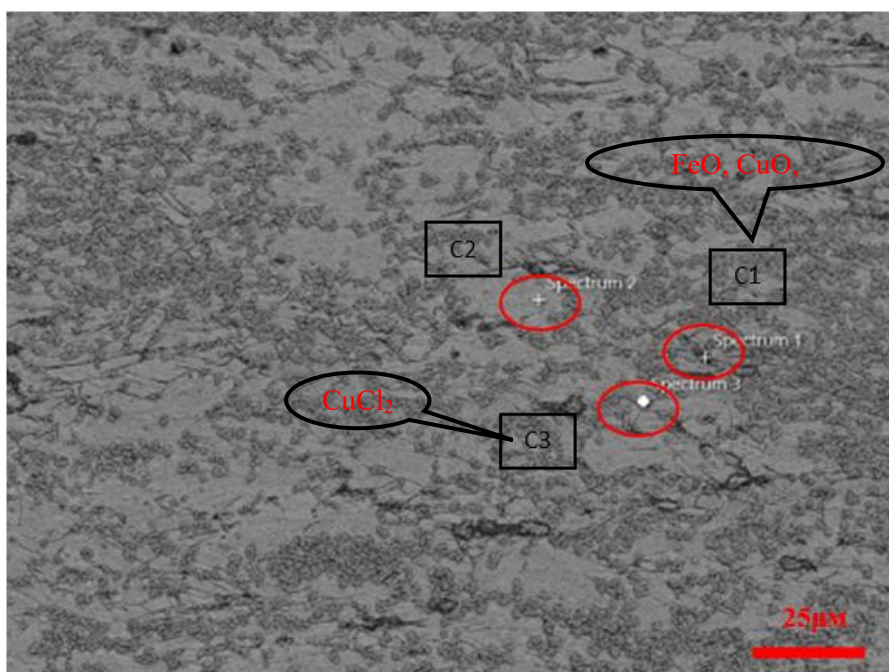
	Зона 1					Зона 2				
	Map Sum 1 spekt wt. %	C1	C2	C3	C4	Map Sum 2 spekt wt. %	C5	C6	C7	C8
C	-	31.86	40.23	29.07	31.07	5.66	28.55	35.80	22.19	34.54
O	1.81	14.10	17.68	1.15	1.39	-	12.35	22.86	2.80	4.41
S	-	-	0.55	-	-	-	-	0.84	-	-
Cl	1.12	-	2.82	-	18.65	2.49	-	4.15	-	17.25
Fe	-	10.60	23.45	-	-	5.03	5.39	24.82	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	97.07	1.60	15.26	69.78	18.89	86.82	1.38	11.52	75.01	43.80
As	-	7.76	-	-	-	-	7.70	-	-	-
Pb	-	34.08	-	-	-	-	44.63	-	-	-

При продължителен престой в почва или морска среда особено съществено значение имат хлоридните йони, влагата и достъпът на кислород, които могат да повлияят, върху развитието и характера на корозионните процеси.



Фиг. 13 Локален EDS анализ на характерни зони от повърхността на археологическата монета; а/ EDS сумарен спектър (зона 1 от C1 до C4), б/ EDS сумарен спектър (от C5 до C8), в/ EDS спектър на точка C1, г/ EDS спектър на точка C2, д/ EDS спектър на точка C3, е/ EDS спектър на точка C4, ж/ EDS спектър на точка C5, з/ EDS спектър на точка C6, и/ EDS спектър на точка C7, к/ EDS спектър на точка C8

Наличието на въглерод в сплавта се дължи на проведените металургични процеси – коване, леене в среда от въглероден диоксид и защита от дървени въглища. Вероятно съществуват комплекс от съединения, със съдържание на C, Cl и Cu. В сплавта, след окисляване, са се формирали химичните съединения по границите на зърната – Cu_2CO_3 и CuCl_2 . Особено важно е съвместното присъствие на Cu, Cl и O, което е характерно за образуването на патина, съдържаща фаза като атакамит ($\text{CuCl}_2(\text{OH})_3$) и малахит ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), при корозия на медта в присъствие на хлориди.



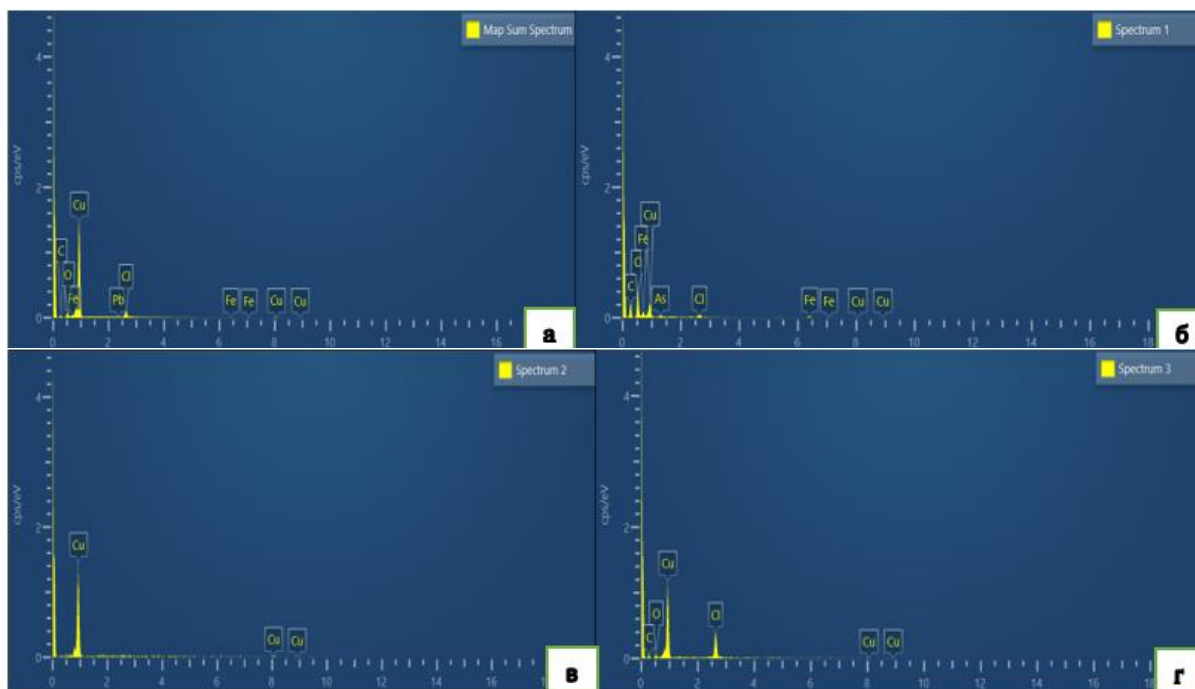
Фиг. 14 Изображение на характерна област от повърхнината на археологическата монета 3 с обозначени точки за локален EDS анализ

Таблица 2 Количествен химичен състав на характерни зони от монета 3, определен чрез EDS анализ

	Map Sum spekt, wt. %	C1	C2	C3
C	6.90	32.04	-	17.68
O	3.29	22.98	-	3.49
Cl	6.01	2.87	-	22.00
Fe	2.59	21.97	-	-
Cu	80.86	17.98	100	56.84
As	-	2.16	-	-
Pb	0.34	-	-	-

На фиг. 14 е представена микроструктура на монета 3. От количествения химичен състав, чрез метода EDS (табл. 2) става ясно, че тя е почти изцяло от мед (точка C2). В зоните C1 и C3 се доказва, че в медната сплав са протекли химични процеси, водещи до формиране на фази, свързани с корозионно износване, и свързани с формиране на патина.

Тези фази се дължат на дифузионните компоненти кислород и хлор. Наличието на желязо и въглерод (фиг. 15) се дължи на металургичния процес. Желязото е пренесено от рудата, а въглеродът идва от металургичния процес - при защитата с дървени въглища. Вследствие на тези процеси се формират съответните структурен и фазов състав в сплавта.



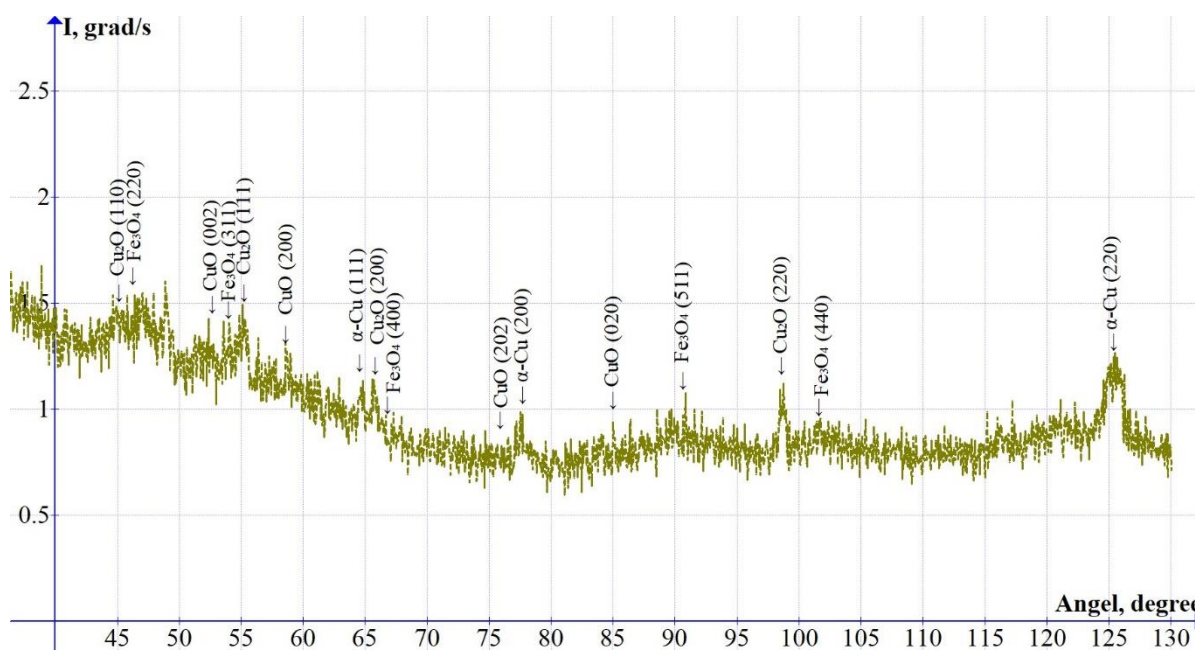
Фиг. 15 Локален EDS анализ на характерни зони от повърхността на археологическата монета 3; а/ EDS сумарен спектър, б/ EDS спектър на точка C1, в/ EDS спектър на точка C2, г/ EDS спектър на точка C3

2.5. Рентгеноструктурен анализ на монета 1 „Медна сечена монета, от типа 40 нумии на император Юстиниан I от Късноантична крепост на нос "Св. Атанас", край гр. Бяла“

От направените изследвания на качествения анализ на обект с патина (фиг. 16), желязото и оловото са с незначително количество и затова не могат да се анализират фазите им в патината, а само медта, която по диаграмата на състоянията не разтваря Pb.

Определеният химичен състав на монетата (фиг. 11), на повърхността, и резултатите от проведения качествен рентгеноструктурен анализ (фиг. 16), позволяват да бъде установен фазовия състав в зоната на повърхността на монетата (патината). Отличават се линиите на CuO, Cu₂O, Fe₃O₄ и α-Cu (твърд разтвор), които са представени на фиг. 16. Дълбочината на проникване на рентгеновия лъч е между 10 и 15 μm. При това пролъчване е отчетен α-Cu. Отчетената медна фаза с много нисък интензитет. Слабите пикове показват, че на повърхността количеството на твърд разтвор на мед е ниско. Основно са установени окисни химични съединения. Наличието на олово при проведения химичен анализ и частична му трансформация в PbO не са отчетени при фазовия анализ поради незначителното му количество в същата зона. Оловото още в процеса на отливане на заготовката изгражда PbO в повърхностния слой, който е

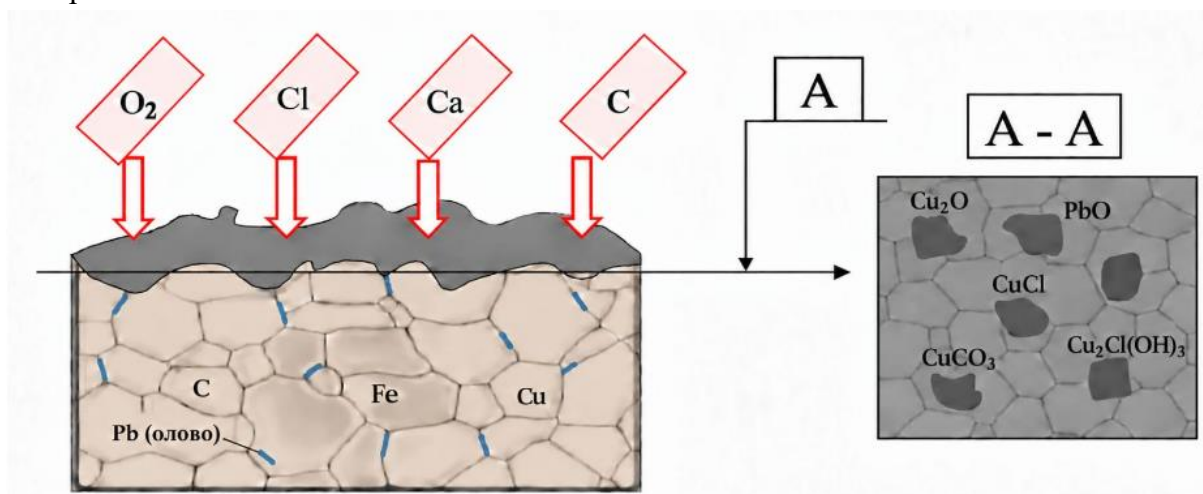
значително по-активен при окисляването на Cu и формирането на CuO. То е доказано по химичен път.



Фиг. 16 Рентгеноструктурен фазов анализ на повърхностния слой на монета 1 след почистване (изследване патината на обекта)

Установено е, че изотермичната кинетика на това окисление се подчинява на параболичния закон за скоростта, което е доказателство за дифузионно ограничение на процеса. Изчислената параболична константа на скоростта на окисление на медта е $5,3 \times 10^{-5}$ и $7,2 \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ при специфична маса на PbO от 0,35 и 0,8 kg m^{-2} , съответно, което е с два порядъка по-високо от стойността на чистата Cu при същите условия [6]. Това се дължи на по-високите (в сравнение с твърдите оксиди) коефициенти на дифузия в оксидната стопилка, съдържаща се в оксидния слой. Наличието на желязо в химичния състав се отразява при рентгенофазовия анализ като окиси на желязото - Fe₃O₄. Вероятно наличието на желязото в повърхностния слой на монетата се дължи на дифузионните процеси при отливане, между металната форма и течната сплав (сплав на медна основа). Като хипотеза съществува и вероятността желязото да е присъствало в медната руда или в използваните слитъци за получаване на заготовки за монети. При рентгенофазовия анализ няма резултати за наличие на желязо в дълбочина, но е отчетено по химичен път, чрез EDS анализ в локални зони. Наличието на калций е вероятно в следствие на дифузионни процеси в патината, получени при контакт на изследваната монета с земния грунд. На рентгенограмата (фиг. 16) позицията на рентгеновата линия по отношение на рентгенографските плоскости на медта е силно изместена към малките ъгли, което е показател за преситен разтвор вследствие разтваряне на заместени атоми в кристалната решетка. Поради незначителните локални количества при изследваната монета трудно могат да се отчетат фазите, описани в модела. Тези уточнения са направени чрез EDS анализа.

На база изследванията е направен модел на старовремска монета (фиг. 17), която съдържа патина и основен метал. Проведените изследвания в патината показват химичния ѝ състав (фиг. 16) и съответно фазовия ѝ такъв, който включват Cu_2O , CuO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Cu}$, Fe , Ca , Pb като дълбочината на проникване на рентгенофлуорисцентния анализ е до $10\text{ }\mu\text{m}$, а рентгенов-фазовият около $15\text{ }\mu\text{m}$, включва патина и основен материал.



Фиг. 17. Схематичен модел на изследваните монети

Получените резултати могат да се свържат с последователното протичане на окислителните процеси в повърхностния слой, при което първоначално се формира куприт (Cu_2O), а при последващо окисление се образува тенорит (CuO), като двете фази участват във формирането и развитието на патината.

При наличие на хлоридни йони в почвената и крайморската среда в резултат на взаимодействието, между медта и хлоридните йони първоначално може да се формира нантокит (CuCl). При наличие на влага и кислород нантокитът претърпява последващи окислително-хидролитични процеси, при които медта се окислява, като могат да се образуват разтворими медни хлориди, включително CuCl_2 .

Заклучение

Проведените макроструктурни и микроструктурни изследвания, както и анализите чрез XRF, EDS и XRD, позволиха цялостно да бъдат характеризирани изследваните археологически метални обекти, открити при археологическите проучвания на късноантичната крепост на нос „Свети Атанас“, край гр. Бяла. Установени са различия в състоянието на повърхността, степента на корозионно изменение, характера на отлаганията и микроструктурните особености на металната основа.

Макроструктурният и микроструктурният анализ показаха наличие на повърхностни отлагания, корозионно износване, пори и локални структурни изменения, проникващи в различна степен в дълбочина на металния материал. Чрез XRF и SEM–EDS бяха определени основните химични компоненти и тяхното разпределение в отделните изследвани зони, а XRD анализът позволи идентифициране на фазите,

изграждащи металната основа и повърхностните корозионни продукти.

Получените резултати показват, че състоянието и структурата на изследваните обекти са обусловени както от първоначалния химичен състав и технологията на тяхното изработване, така и от продължителното въздействие на почвената и крайморската среда. Комбинираното приложение на използваните методи доказва тяхната взаимна допълняемост и предоставя възможност за надеждна интерпретация на състава, структурата, технологията на изработване и корозионните изменения на археологическите метални обекти.

Литература

1. Петрова, Д., Аргиров, Я., (2026). Изследване структурата и свойствата на исторически технологични обекти от нос Свети Атанас, Бяла, област Варна. Е-списание на ТУ-Варна. ISSN 3033-2559.
2. Artioli, G. (2010). *Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science*. Oxford: Oxford University Press. 354 p.
3. Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Redaelli, E., & Polder, R. (2013). *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair (2nd ed.)*. Weinheim: Wiley-VCH. 414 p.
4. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction (3rd ed.)*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall. 664 p.
5. Jenkins, R. (1999). *X-Ray Fluorescence Spectrometry (2nd ed.)*. New York: John Wiley & Sons. 204 p.
6. Klimashin, A. (2019). Kinetics of the Catastrophic Oxidation of Metallic Copper Under the Influence of PbO. *Oxidation of Metals*, 91, 451–462. DOI: 10.1007/s11085-019-09892-3.
7. Mantler, M., & Schreiner, M. (2000). X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry*, 29(1), 3–17.
8. North, N. A., & MacLeod, I. D. (1987). Corrosion of metals. In: Pearson, C. (Ed.), *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London: Butterworths, pp. 68–98.