

УДК 538.97

ФОКУСИРОВАННЫЕ ИОННЫЕ ПУЧКИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ ДРЕВНИХ РИМСКИХ МОНЕТ

© 2023 г. Е. А. Созонтов^а, *, **, Э. А. Грешников^а, И. Н. Трунькин^а,
А. С. Пахунов^б, Л. И. Говор^а, В. А. Куркин^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

^бИнститут археологии РАН, Москва, 117292 Россия

*e-mail: Sozontov_EA@nrcki.ru

**e-mail: esozontov@yahoo.com

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 14.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Исследованы две древнеримские серебряные монеты, датируемые III–IV веком нашей эры. Использован набор современных микро- и неинвазивных аналитических методов: фокусированный ионный пучок, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, микрорентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-радиационный анализ и другие методы. Результаты исследований показали, что были использованы сплавы Ag–Cu и Ag–Cu–Pb–Sn, распространенные в процветающие годы Римской империи, когда римляне производили сплавы с относительно высоким содержанием серебра для изготовления как внешних слоев, так и внутреннего ядра монет. Процессы поверхностного серебрения применяли в разные периоды кризиса при правлении династии Антонинов. Установлено, что даже во время кризиса римляне производили “антониниан” высокого качества, предпринимая попытку улучшить процедуру серебрения с использованием серебряной амальгамы (Hg–Ag), – ртуть была обнаружена в приповерхностном серебряном слое монет. Также выявлена пористая морфология поверхности монеты, что может быть результатом неконтролируемого процесса нагрева и удаления ртути посредством кипения.

Ключевые слова: ионный пучок, древние римские монеты, рентгеновская флуоресценция, растровая электронная микроскопия, серебрение, нейтронно-радиационный анализ, амальгама.

DOI: 10.31857/S1028096023040180, **EDN:** JMZINQ

ВВЕДЕНИЕ

Быстро растет число инновационных аналитических методов, которые постоянно совершенствуются и оптимизируются для анализа объектов культурного наследия [1, 2]. Методы рентгеновского флуоресцентного анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, синхротронной и нейтронной радиографии и томографии широко используются при изучении объектов культурного наследия фактически с начала коммерческих продаж аналитического оборудования, на основе которого они реализуются.

В настоящей работе применен междисциплинарный подход для исследования объектов культурного наследия, использованы комплементарные аналитические методы, преимущественно неразрушающие. Целью работы было комплексное исследование двух римских монет эпохи

империи, предположительно династии Северов, происходящих из сборов подъемного археологического материала Института археологии РАН с территории Таманского полуострова. В задачи исследования входило установление химического (элементного) состава монет, реконструирование древних технологических приемов их изготовления с использованием технологической базы НИЦ “Курчатовский институт”. Полученные результаты могут быть представлены для сравнения с имеющимися в распоряжении научного сообщества базами данных о римских монетах.

Античная (особенно римской чеканки) монета как исторический источник может нести в себе очень ценную для ученого-историка и нумизмата информацию (о месте и времени чеканки, о денежной весовой системе, о торговых связях, экономике). Ответы на многие вопросы могут быть получены только при помощи естественнонауч-



Рис. 1. Фотографии исследуемых древнеримских монет 1 (а, б) и 2 (в, г): а, в — аверс; б, г — реверс. Масса монеты 1 — 2,68 г, монеты 2 — 2,11 г. (фотографии выполнены А.С. Пахуновым, Институт археологии РАН).

ных методов. Например, в истории римской чеканки засвидетельствованы многочисленные факты эмиссий из низкопробного серебра или просто изготовление плакированных экземпляров. Иногда порчу металла осуществляли не только фальшивомонетчики, но и государство. Римские органы власти изредка (в период кризисов) шли на это из-за нехватки серебра и постоянно увеличивающихся расходов на содержание армии и чиновников.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами изучения были образцы двух, предположительно серебряных, римских монет (монета 1, монета 2) [3, 4], относящихся примерно к временам правления императоров Галерия (293–311 гг.) и Галлиена (253–259 гг.) соответственно (рис. 1). Изучаемые монеты найдены в ходе работ Патрейской экспедиции ИА РАН под руководством А.П. Абрамова в 2002 г. (пос. Гаркуша Темрюкского р-на Краснодарского края). Монеты предварительно датированы III–IV веками нашей эры (время правления римских императоров из династии Северов). Для исследований был использован комплекс современных микро- и неинвазивных аналитических методов: фокусированный ионный пучок, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, микрорентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-радиационный анализ и другие методы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронно-радиационный анализ

Широко применяемые методы поверхностного анализа, например, метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА), дают информацию о составе только приповерхностного тонкого слоя объекта. Для определения интегрального элементного состава монет необходимо использовать методы, обладающие большой проникающей способностью. Одним из таких методов является нейтронно-радиационный анализ с использованием быстрых нейтронов реактора, разработанный ранее в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова [5]. Этот метод основан на измерениях индивидуальных гамма-спектров, излучаемых в реакции ($n, n'\gamma$) неупругого рассеяния быстрых нейтронов на ядрах изучаемого образца.

В настоящей работе для определения интегрального элементного состава двух древнеримских монет был использован нейтронно-радиационный анализ на быстрых нейтронах реактора ИР-8. Высокая проникающая способность гамма-излучения и быстрых нейтронов в реакции ($n, n'\gamma$) неупругого рассеяния позволяет определять интегральный относительный элементный состав больших образцов (массой десятки граммов). При отсутствии в образце кислорода и углерода в значительной концентрации, к которым метод практически не чувствителен, может быть определен и абсолютный массовый состав образца. Такое условие соблюдается при исследовании металлических сплавов.

Измерения выполняли на пучке быстрых нейтронов реактора ИР-8. Гамма-спектры измеряли в диапазоне 50 кэВ–3,0 мэВ с помощью Ge-детектора. При расчете относительного содержания элементов важнейшим параметром является относительная интенсивность характеристических гамма-линий каждого элемента в реакции ($n, n'\gamma$) с быстрыми нейтронами реактора. Их значения были взяты из [6] и новых, более точных дополнительных измерений эталонных образцов, содержащих определенное количество атомов Ag, Cu, Fe, Zn, Sn, Pb, Si и Cl. Полученные методом нейтронно-радиационного анализа массовое содержание элементов или пороги их определения в монетах представлены в табл. 1.

Сопоставление результатов, полученных с помощью нейтронно-радиационного анализа и РФА [7], подтверждает слоистую структуру монет — бедный серебром сердечник, покрытый тонким слоем с высоким содержанием этого металла (~60% в обеих монетах по данным РФА). Присутствие в монете 2 помимо меди и серебра таких элементов, как Sn, Pb, говорит об использовании при изготовлении сердечника сплава Cu–Sn–Pb–Ag. Более того, содержание серебра и масса его в одной монете (монета 2) составляют 11,4% и

Таблица 1. Массовое содержание элементов или пороги их определения в исследуемых монетах 1, 2, полученные методом нейтронно-радиационного анализа (приведена энергия характеристических гамма-линий элементов)

Элементы	Энергия, кэВ	Монета 1, мас. %	Монета 2, мас. %
Cu	962.0	53.8(11)	80.8(16)
Ag	550.6	44.6(14)	11.4(4)
Si	1778.8	0.25(6)	3.52(14)
P	1266.1	≤0.05	≤0.06
S	2230.2	≤0.08	≤0.06
Cl	1219.5	≤0.15	0.6(3)
Fe	846.8	0.10(5)	0.09(4)
Zn	1039.2	≤0.09	≤0.17
As	264.6	0.21(7)	≤0.05
Cd	558.0	1.00(10)	≤0.07
In	933.8	≤0.23	≤0.10
Sn	1171.3	≤0.12	2.80(22)
Sb	909.8	≤0.29	≤0.3
W	903.2	≤0.45	≤0.5
Ir	129.4	≤0.09	≤0.10
Au	547.6	≤0.44	≤0.5
Hg	368.0	≤0.13	≤0.14
Pb	569.6	≤0.44	0.8(5)
Bi	1609.0	≤0.21	≤0.21

0.24 г. соответственно, что хорошо укладывается в существующую систематику [8] и соответствует 260–263 гг., т.е. времени правления императора Галлиена. Монета 1 выходит за рамки этой систематики, что не позволяет сделать определенное заключение о ее происхождении.

Фокусированный ионный пучок—растровая электронная микроскопия—энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

Для анализа элементного состава и его изменения по глубине исследуемых монет, а также измерения толщины поверхностных слоев фокусированным пучком ионов Ga^+ при ускоряющем напряжении 16 кэВ была вытравлена “шахта”. Исследование среза “шахты” методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проводили под углом 52° . Для исследования морфологии и элементного состава использовали двухлучевую растровый электронно-ионный микроскоп VERSA 3D (ThermoFisher Scientific, США), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором — Si(Li)-детектором (EDAX, США). Микроскоп оснащен газовыми инжекционными системами для осажде-

ния Pt, W и C. Для предотвращения ионного повреждения поверхности образца во время приготовления среза на его поверхность был нанесен защитный слой Pt. Срез приготовлен с помощью фокусированного пучка ионов Ga^+ при ускоряющем напряжении 30 кэВ. На рис. 2 приведены РЭМ-изображения профиля “шахты”, полученной ионным травлением монет 1 и 2. Профили распределения элементного состава по глубине среза “шахты”, полученные методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа монет 1 и 2, приведены на рис. 3. На основании полученных экспериментальных результатов (рис. 2, 3)

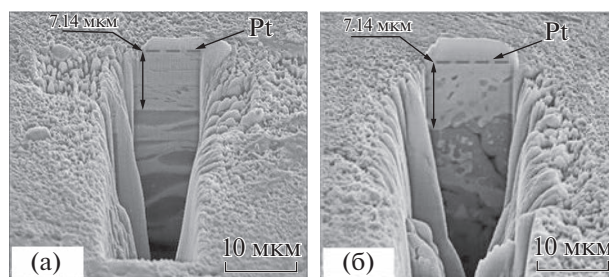


Рис. 2. РЭМ-изображения профилей “шахт”, полученных ионным травлением: а — монета 1; б — монета 2.

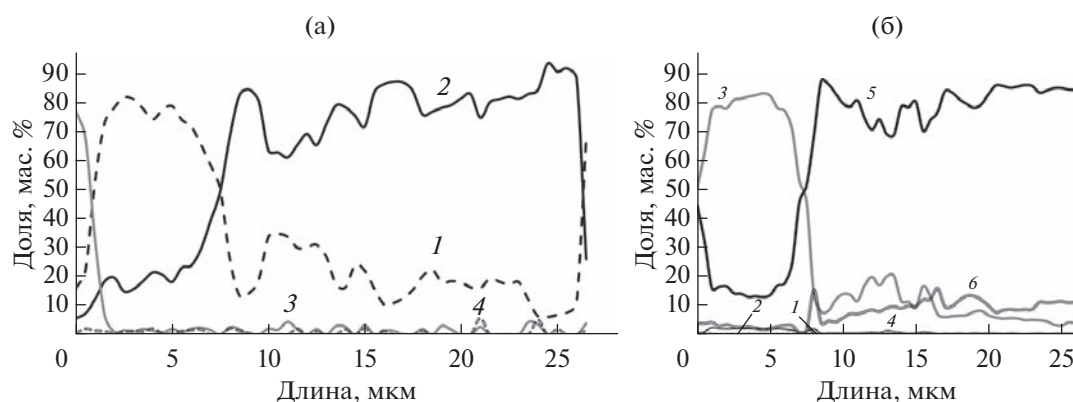


Рис. 3. Профили распределения основных химических элементов по глубине среза “шахты”, полученные методом энергодисперсионного микроанализа, в исследуемых монетах: а – монета 1: Ag (1), Cu (2), Pt – напыление (3), Au (4); б – монета 2: Si (1), Cl (2), Ag (3), Sn (4), Cu (5), Pb (6).

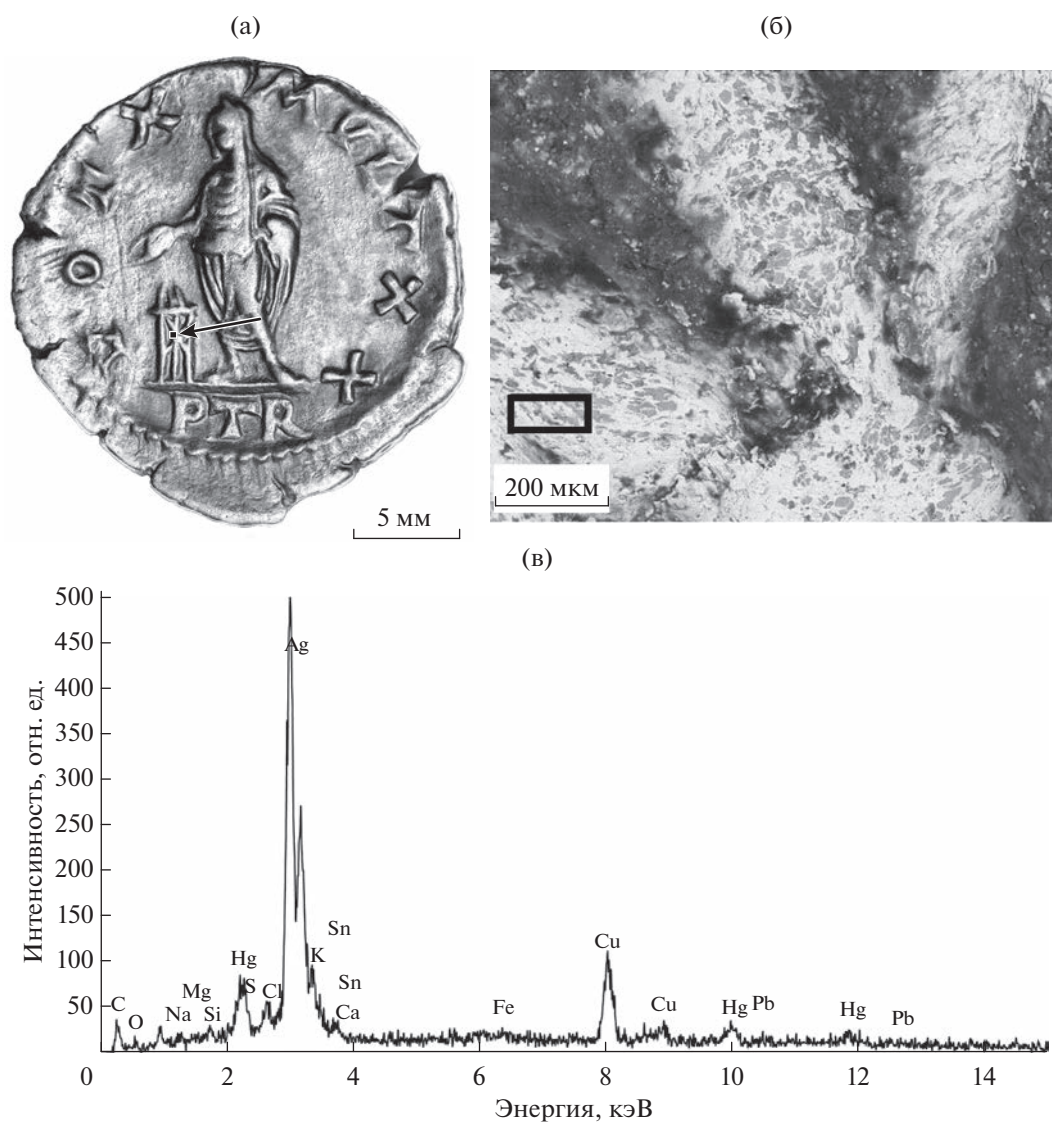


Рис. 4. Результаты измерения методом энергодисперсионного микроанализа элементного состава в локальной области монеты 1: а – фотография с обозначенной стрелкой областью измерений; б – РЭМ-изображение локальной поверхности исследуемого образца с обозначением (прямоугольник) области сканирования; в – рентгеновский спектр.

Таблица 2. Элементный состав монеты 1 по данным энергодисперсионного микроанализа (измерение в области “треножника” (рис. 4))

Элементы	мас. %	ат. %
СК	3.3	18.8
OK	1.6	6.9
NaK	1.1	3.4
MgK	0.5	1.5
SiK	0.4	0.9
ClK	1.5	2.9
AgL	50.4	32.4
KK	1.7	3.1
SnL	4.8	2.8
CaK	0.3	0.6
FeK	2.0	2.5
CuK	17.6	19.2
HgL	12.0	4.2
PbL	2.6	0.9

было установлено поверхностное серебряное покрытие толщиной 7–10 мкм.

Предполагаемый процесс серебрения

К 250 г. нашей эры стало обычной практикой производство монет из медного сплава сложного состава (Cu–Sn–Pb–Ag) с посеребренной поверхностью [9]. Обширная литература посвящена способам нанесения покрытий. Возможным методом является использование сереброросодержащих паст [10]. Этот метод основан на электрохимической реакции между пастой и металлом, подлежащим нанесению покрытия. Основной компонент пасты представляет собой свежесоздаваемый хлорид серебра. Осаждение амальгамы является еще одним способом, с помощью которого можно производить очень тонкое покрытие. После применения амальгамы Ag–Hg на поверхности объекта, подлежащего осаждению, Hg выпаривают нагреванием, и Ag образует тонкий слой (температура кипения Hg 357°C). Ртуть в древности была в достаточном количестве (например, ее использовали для рафинирования благородных металлов). Метод амальгамирования хорошо известен главным образом позолотой ртутно-золотой амальгамой. Амальгамную позолоту широко использовали в римский период [11]. Создание тонкого серебряного покрытия на поверхности монет в позднеимперском периоде подверглось обширным исследованиям. В работах [12, 13] над позднеимперской чеканкой предположили, что покрытие формировали путем погружения заготовок в расплавленный хлорид серебра. Хлорид серебра был доступен в древности как

кераргирит (минерал, хлорид серебра класса галогенидов). Но ссылки на этот метод в античной литературе отсутствуют. Анализ методов серебрения приведен также в [14, 15].

На рис. 4 в качестве примера приведены результаты, полученные в работе методом РЭМ и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа локальной поверхностной области монеты 1. Элементный состав монеты 1 (в области “треножника”) (рис. 4) приведен в табл. 2. Следует отметить, что присутствие в экспериментальных данных спектральных линий ртути, содержание которой изменяется примерно от 1.5 до 12 мас. % в зависимости от локализации анализируемой области на поверхности образца, позволяет предположить использование для серебрения “антонинианов” (монета 1, монета 2) процесса амальгамирования серебра. Другим фактором, подтверждающим использование процесса амальгамирования в анализируемых монетах, является развитая пористая морфология поверхности исследуемых монет (рис. 2). Оба наблюдаемых фактора, а именно присутствие Hg на поверхности исследуемых монет и наличие пористой морфологии поверхности, может быть результатом неконтролируемого процесса нагрева и удаления ртути посредством кипения (температура кипения ртути 357°C). Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами [16].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в НИЦ “Курчатовский институт”. Образцы для исследований предоставлены Институтом археологии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasiliev A., Kovalchuk M., Yatsishina E.* // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 6. P. 873.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516060183>
2. *Artioli G.*, Scientific Methods and Cultural Heritage: An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science. N.Y.: Oxford University Press, 2010.
<https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199548262.001.0001>
3. *Зозраф А.Н.* Античные монеты. МИА. Вып. 16. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 264 с.
4. *Мэттингли Г.* Монеты Рима, Collector’s Books, 2005. 316 с.
5. *Гума В.И., Демидов А.М., Иванов В.А., Миллер В.В.* Нейтронно-радиационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984. 64 с.
6. *Демидов А.М., Говор Л.И., Черепанцев Ю.К., Ахмед М.Р., аль-Наджар С., аль-Амили М.А., аль-Ас-сафи Н., Раммо Н.* Атлас спектров гамма-излучения от неупругого рассеяния быстрых нейтронов реактора. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
7. *Pakhunov A., Greshnikov E., Sozontov E., Trun’kin I., Govor L.* // LXXI Int. Conf. “NUCLEUS 2021. Nucle-

- ar Physics and Elementary Particle Physics. Nuclear Physics Technologies". Book of Abstracts / Ed. Kovalenko V.N. and. Andronov E.V. Saint Petersburg, Russia, 20–25 September 2021. P. 351.
8. <http://www.ric.mom.fr/en/info/sysmon#haut>
 9. *Vlachou C., McDonnell J.G., Janaway R.C.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 712. P. II9.2.1.
 10. *Anheuser K.* // Materials Issues in Art and Archaeology V / Ed. Vandiver P. et al. Massachusetts: Materials Research Society, 1997. V. 462. P. 127.
 11. *Oddy W.A.* // Gilded Metals. History, Technology and Conservation / Ed. Draymann-Weisser T. London: Archetype Publications Ltd., 2000. P. 1.
 12. *Cope L.H.* The Metallurgical Development of the Roman Imperial Coinage during the First Five Centuries A.D. PhD Thesis, Liverpool Polytechnic, 1974.
 13. *Cope L.H.* // Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage / Ed. Hall E.T., Metcalf D.M. London: Royal Numismatic Society, 1972. P. 261.
 14. *George N.* // Debasement: Manipulation of Coin Standards in Pre-Modern Monetary Systems / Ed. Butcher K. Oxford: Oxbow Books, 2020. P. 75.
 15. *La Niece S.* // The Antiquaries J. V. 70. Iss. 01. P. 102. <https://doi.org/10.1017/S0003581500070335>
 16. *Domenech-Carbo M-T., Di Turo F., Montoya N., Catalli F., Domenech-Carbo A., De Vito C.*, // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 10676. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28990-x>

Focused Ion Beams and Complementary Techniques for Study of the Silvering of Ancient Roman Coins

E. A. Sozontov^{1, *, **}, E. A. Greshnikov¹, I. N. Trun'kin¹, A. S. Pakhunov², L. I. Govor¹, V. A. Kurkin¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

²Institute of Archaeology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117292 Russia

*e-mail: Sozontov_EA@nrcki.ru

**e-mail: esozontov@yahoo.com

Two ancient Roman silver coins dating back to the 3rd–4th century AD were studied. A set of modern micro- and non-invasive analytical techniques was used: a focused ion beam, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, micro-X-ray fluorescence analysis, neutron radiation analysis, and other methods. The research showed that Ag–Cu and Ag–Cu–Pb–Sn alloys were used, common in the prosperous years of the Roman Empire, when the Romans produced alloys with a relatively high silver content for both outer layers and the inner core of the coins. Surface silvering processes were used during different periods of crisis under the reign of Antoninii. It was established that even during the crisis, the Romans produced high quality "Antoninianus", attempting to improve the silvering procedure using silver amalgam (Hg–Ag) – mercury was detected in the near-surface silver layer of the coins. A porous morphology of the coin surface was also revealed, which might be the result of an uncontrolled heating process and the removal of mercury through boiling.

Keywords: ion beam, ancient Roman coins, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, silvering, neutron radiation analysis, amalgam.