

УДК 543.427.4

МИКРОРЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ МЕДНОЙ МОНЕТЫ XVIII В.: ИССЛЕДОВАНИЕ ПАТИНЫ И ОБНАРУЖЕНИЕ «БРОНЗОВОЙ БОЛЕЗНИ»

А.В. Гармай*, К.В. Осколок, О.В. Моногарова

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии; *e-mail: andrew-garmay@yandex.ru)

При старении на поверхности медных и медьсодержащих изделий может происходить образование нескольких видов патины. Она предотвращает дальнейшее разрушение, а также позволяет получить информацию об условиях окружающей среды, в которой находилось изделие. Для медных и бронзовых объектов опасна хлоридная коррозия, которая может привести к их полному разрушению. По этой причине она должна быть обнаружена как можно раньше. В настоящей работе с помощью микрорентгенофлуоресцентной спектроскопии была исследована медная монета, отчеканенная в Российской Империи в XVIII в. Показано, что этот метод может быть весьма эффективен при анализе патины и остаточных загрязнений, а также может применяться для обнаружения хлоридной коррозии.

Ключевые слова: микрорентгенофлуоресцентная спектроскопия, археология, коррозия, бронзовая болезнь.

Пatina представляет собой один или несколько слоев продуктов коррозии, образующихся на поверхности меди и медных сплавов [1–4]. Обычно она состоит из оксидов, сульфатов и карбонатов [1–7], иногда содержит нитраты [2, 5] и сульфиды [3, 4, 8]. Эти виды патины лишают коррозионные агенты доступа к незащищенному металлу, предотвращая дальнейшее разрушение [2, 3, 5]. Они образуют плотную пленку, покрывающую поверхность изделия и повторяющую его рельеф [2]. Хлоридная коррозия, напротив, приводит к формированию хрупких и легко отслаивающихся участков так называемой «бронзовой болезни» [2, 5, 7], которая может привести к серьезным повреждениям поверхности вплоть до полного разрушения рельефа или, в некоторых случаях, и всего изделия. Хлорид-ионы, по сути, являются катализаторами коррозионного процесса [5]. Даже сравнительно небольшие количества хлорсодержащих соединений могут нанести непоправимый вред, и поэтому должны быть обнаружены и удалены. Обычно в этих целях проводят проверку во влажной камере [9, 10], так как хлоридная коррозия ускоряется во влажной атмосфере [2]. Однако очевидная деструктивность этого способа является его существенным недостатком.

Вид патины, образующейся на изделии, зависит от условий, в которых оно хранилось [2, 5, 6]. Так, в городах чаще встречаются сульфат- и

иногда – сульфидсодержащие патины [6, 7, 10], в то время как в приморской местности часто образуются потенциально опасные хлоридсодержащие патины [1, 6, 7]. Таким образом, исследование патины может дать информацию об условиях окружающей среды, в которой находилось изделие.

Для исследования патины могут быть использованы разные методы, включая масс-спектрометрию вторичных ионов [11], рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию [4, 6], рентгеновскую дифракцию [4, 5], сканирующую электронную микроскопию [1, 3, 6, 7], а также метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [7, 12–14]. РФА, по сравнению с другими методами, обладает таким преимуществом, как возможность неразрушающего определения элементного состава изделий со сравнительно большой (до десятков микрометров) глубиной отбора аналитической информации [7]. По этой причине РФА часто используют для анализа образцов культурного наследия. Например, для *in situ* определения состава бронзовых изделий, хранящихся в Национальном музее Великой Греции в Реджо-ди-Калабрия (Италия), применяли портативный РФ-спектрометр с дисперсией по энергии [15]. Однако его пространственное разрешение, конечно, слишком мало, а для анализа в лаборатории предпочтительны более точные методы. Один из них – микроРФА, сочетающий

высокое (до 20 мкм) пространственное разрешение и возможность проведения анализа без разрушения [13]. Этот метод часто используют для анализа объектов культурного наследия, однако до сих пор его не применяли для обнаружения бронзовой болезни.

Цель настоящей работы – представить предварительные результаты анализа патины с помощью микроРФА. В этих целях было проведено исследование монеты «5 копеек», выпущенной в Екатеринбурге в 1778 г.

Экспериментальная часть

Происхождение, внешний вид и подготовка образца. Монета была обнаружена при проведении раскопок в Мордовии (Россия). Слой почвы был удален механически (щеткой), после чего монету поместили в закрытый сухой контейнер для предотвращения возможной активации коррозии под действием атмосферной влаги.

Диаметр монеты 4 см (рис. 1). Она покрыта плотным слоем темно-серой патины с небольшими зеленоватыми участками, которые могут быть как вкраплениями сульфатной или карбонатной патины, так и признаком бронзовой болезни (рис. 2). Рельеф монеты в целом не поврежден, за исключением нескольких небольших углублений произвольной формы и отсутствия двух букв («к» и «ь») в обозначении номинальной стоимости монеты на аверсе. В нескольких областях наблюдается остаточное загрязнение почвой.

При проведении измерений образец должен быть зафиксирован для предотвращения флуктуаций его положения. Однако кюветы для РФА могут закрыть часть поверхности пробы, и полученные результаты анализа будут неполными. Кроме того, найти подходящую кювету для об-



Рис. 1. Внешний вид исследуемой монеты (фотография имеет мозаичную структуру, поскольку сделана камерой спектрометра)

разца произвольной пробы весьма проблематично. С учетом вышесказанного монета была помещена на поверхность большого бруска эластомера, позволившего предотвратить ее скольжение во время проведения измерений.

Измерение спектров. Для проведения измерений использовали микроРФ-спектрометр «M4 TORNADO^{Plus}» («Bruker Nano GmbH», Германия), оснащенный микрофокусной рентгеновской трубкой высокой яркости с Rh-анодом, поликапиллярной рентгеновской оптикой (диаметр пятна <20 мкм для линии MoK_{α} (17,5 кэВ)) и системой управления апертурой, а также острофокусной рентгеновской трубкой с W-анодом, укомплектованной набором коллиматоров. Рабочее напряжение 50 кВ, мощность 30 Вт. В спектрометре одновременно используются два кремниевых дрейфовых детектора XFlash[®] площадью 60 мм², усовершенствованных для определения легких элементов, что позволяет повысить чувствительность и детектировать

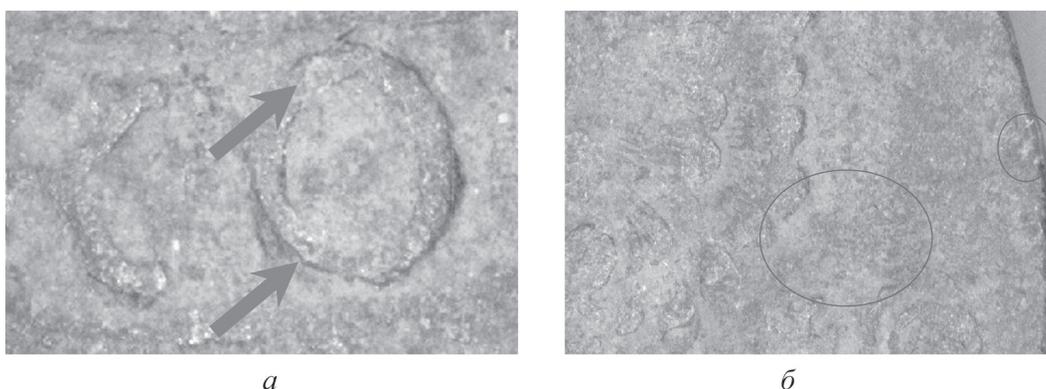


Рис. 2. Участки поверхности, на которых четко различимы зеленоватые вкрапления: *а* – буква «О» с нижней части монеты, *б* – зеленоватые стороны на правой стороне аверса

Усредненные значения интенсивности РФ-излучения элементов патины, остаточного загрязнения и участков бронзовой болезни

Линия	Энергия, кэВ	Скорость счета, имп./с		
		патина	загрязнение	бронзовая болезнь
$OK_{\alpha 1,2}$	0,52	5,4	7,0	0,4
$AlK_{\alpha 1,2}$	1,49	15	56	34
$SiK_{\alpha 1,2}$	1,74	51	651	90
$ClK_{\alpha 1,2}$	2,62	25*	62*	1810
$FeK_{\alpha 1,2}$	6,40	399	3060	424
$CuK_{\alpha 1,2}$	8,04	17000	4010	12700

*Линия перекрывается с $RhL_{\alpha 1,2}$ и, вероятно, является артефактом.

излучение элементов от углерода до америция. Энергетическое разрешение <145 эВ. Для выбора области анализа используют две видеокамеры с десяти- и стократным увеличением. Возможно проведение измерений в атмосферных условиях и в вакууме. Спектрометр оснащен программным обеспечением ESPRIT, позволяющим проводить количественный анализ способом фундаментальных параметров.

Монету исследовали с шагом сканирования 40 мкм, время накопления спектра в каждой точке 0,05 с. Общее время измерения составило 15 ч. Средние значения измеренной интенсивности приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Исследование патины и остаточного загрязнения. В полученных картах распределения элементов четко видны две области: одна соответствует остаточному слою почвы, вторая является собственно патиной. Участки загрязнения состоят преимущественно из оксидов кремния и

алюминия, присутствует также в небольшом количестве железо (рис. 3). Главным компонентом незагрязненных областей является медь (рис. 4), другие элементы не обнаружены, кроме нескольких процентов железа, присутствие которого естественно для медных руд, а также небольшого количества хлора (рис. 5). Однако хлор в патине, вероятно, является артефактом, обусловленным перекрыванием линии ClK_{α} и рассеянного характеристического излучения (линий L -серии) Rh-анода рентгеновской трубки, так как ни темный цвет патины, ни ее целостная, плотная структура не несут свидетельства присутствия хлорсодержащих соединений. Тем не менее, имеет смысл повторное проведение измерений после дополнительной очистки поверхности монеты, а также анализ с использованием рентгеновской трубки с другим материалом анода.

Результаты количественного анализа, проведенного с помощью спектрометра, позволяют сделать вывод о том, что основным компонентом патины является тенорит CuO . К такому же выводу

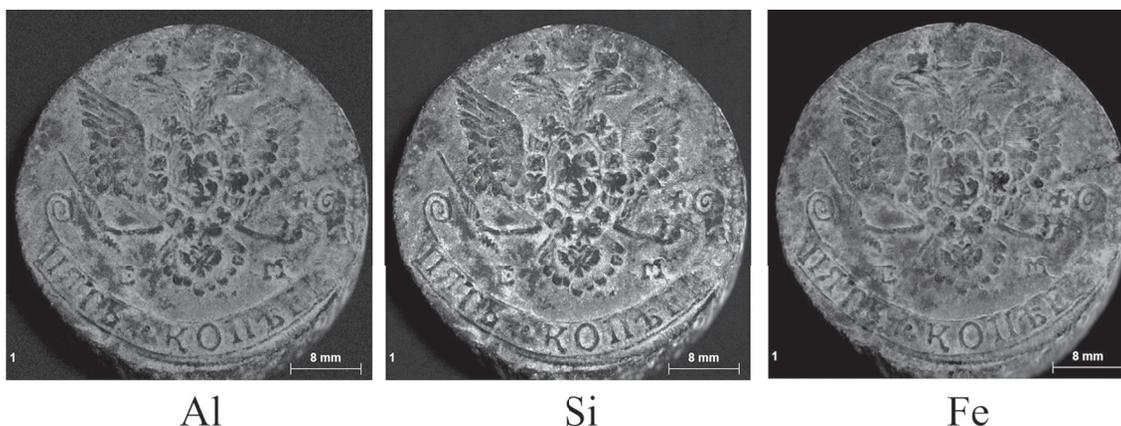


Рис. 3. Карты распределения содержания алюминия, кремния и железа по поверхности монеты, построенные в соответствии с результатами микроРФА



Рис. 4. Карта распределения содержания меди по поверхности монеты в соответствии с результатами микроРФА



Рис. 5. Карта распределения содержания хлора по поверхности монеты в соответствии с результатами микроРФА

приводит и темно-серый цвет патины [16]. В редких случаях темно-серый и черный цвета патины свидетельствуют о наличии сульфида меди [9, 10], однако сера при проведении анализа обнаружена не была. Небольшие зеленоватые области (рис 2, б), вероятно, являются вкраплениями малахитовой патины [5, 8], поскольку хлор и сера на этих участках не обнаружены.

Поскольку естественная патина обычно состоит из сульфатов, карбонатов и хлоридов меди [3, 5, 7], образование теноритовой патины позволяет сделать вывод об отсутствии значительного количества серо- и хлорсодержащих соединений (как и карбонат-ионов) в почве, в которой находилась монета. Этот вывод подтверждают и результаты анализа остаточных загрязнений.

Обнаружение бронзовой болезни. Несколько участков с высоким содержанием хлора было обнаружено в нижней части аверса монеты

(рис. 5). Они соответствуют небольшим зеленым точечным фрагментам в соответствующей области поверхности (рис. 2, а). Следовательно, они, вероятнее всего, являются признаками бронзовой болезни. Размер участков варьирует от 120×120 мкм до $(400 \times 520) - (200 \times 680)$ мкм. По этой причине их трудно обнаружить при визуальном исследовании. Интересно, что следы хлоридной коррозии не обнаружены в области двух отсутствующих букв в надписи номинального значения монеты, а это означает, что они могли исчезнуть по иным причинам (например, вследствие механического воздействия).

Известно, что бронзовая болезнь приводит к образованию глубоких «язв» на медьсодержащих изделиях [2]. Значительное количество хлорида иногда может быть обнаружено под слоем куприта, толщина которого в свою очередь может достигать 40 мкм [17]. Поскольку массовый коэффициент ослабления медью излучения при длине волны SiK_{α} довольно высок (около 10^3 см²/г) [18], такой толстый слой может ослабить или полностью поглотить РФ-излучение хлора. По этой причине обнаружение хлоридной коррозии РФ-методом может представлять проблему, несмотря на то, что он не является методом анализа поверхности, в отличие от электронной спектроскопии. С другой стороны, бронзовая болезнь вызывает также образование характерных слоистых скоплений основных соединений меди над областью коррозии, возвышающихся над поверхностью [2]. Это еще одна причина считать обнаруженные небольшие количества хлора на некоторых участках (рис. 2, б) артефактом, а не признаками бронзовой болезни, так как никаких слоистых структур, возвышающихся над поверхностью монеты, не было обнаружено в рассматриваемых областях.

Выводы

Предварительные испытания медной монеты XVIII в. с использованием микроРФА продемонстрировали возможности этого метода относительно изучения патины и остаточных загрязнений. Показано, что микроРФА позволяет на основании элементного состава четко разграничить области, соответствующие загрязнению и собственно патине. Был установлен наиболее вероятный состав патины, а также выявлены участки бронзовой болезни. Насколько нам известно, для обнаружения хлоридной коррозии метод микроРФА был использован впервые. Поскольку время, необходимое для проведения измерений (15 ч), сравнимо с длительностью

проверки во влажной камере (до 20 ч) [10], а также принимая во внимание неdestructивность метода и высокое пространственное разрешение, микроРФА можно рассматривать как весьма перспективный метод для обнаружения бронзовой болезни.

МикроРФ-спектрометр «M4 TORNADO» («Bruker Nano GmbH», Германия), использованный в настоящей работе, был приобретен в рамках Программы развития Московского государственного университета.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald K. P., Nairn J., Atrons A. // *Corr. Sci.* 1998. 40. P. 2029.
2. MacLeod I. D. // *ICCM Bulletin*. 1981. 7. №1. P. 16.
3. Marušić K., Otmačić-Ćurković H., Horvat-Kurbegović Š., Takenouti H., Stupnišek-Lisac E. // *Electrochim. Acta*. 2009. 54. P. 7106.
4. Strandberg H., Johansson L.-G. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 81.
5. Di Carlo G., Giuliani C., Riccucci C., Pascucci M., Messina E., Fierro G., Lavorgna M., Ingo G. M. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 421. P. 120.
6. Leygraf C., Chang T., Herting G., Wallinder I. O. // *Corr. Sci.* 2019. Vol. 157. P. 337.
7. Šatović D., Desnica V., Fazinić S. // *Spectrochim. Acta B*. 2013. Vol. 89. P. 7.
8. Berger D. // *J. Archaeol. Sc.* 2015. Vol. 57. P. 130.
9. Daehner J. M., Lapatin K., Spinelli A. *Artistry in bronze. The Greeks and their legacy. XIXth international congress on ancient bronzes.* Los Angeles, CA. 2017.
10. Scott D.A. *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation.* Los Angeles, CA. 2002.
11. Janssens K., Van Grieken R. *Wilson and Wilson's comprehensive analytical chemistry. Vol. XLII. Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials.* Amsterdam, 2004.
12. Bolewski A., Matosz M., Pohorecki W., del Hoyo-Meléndez J. M. // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. Vol. 171. P. 108699.
13. Hložek M., Trojek T. // *Radiat. Phys. Chem.* 2017. Vol. 137. P. 234.
14. Rubio-Barberá S., Fragoso J., Gallelo G., Arasa F., Lezzerini M., Hernández E., Pastor A., de la Guardia M. // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. Vol. 159. P. 17.
15. Ferretti M., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Console E., Palaia P. // *Spectrochim. Acta B*. 2007. Vol. 62. P. 1512.
16. Scott D. A. // *Stud. Conserv.* 1997. Vol. 42. N 2. P. 93.
17. Dillmann P., Watkinson D., Angelini E., Adriaens A. *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts.* Cambridge, 2013.
18. Chantler C. T. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1995. Vol. 24. P. 71.

Поступила в редакцию 10.05.2020
Получена после доработки 12.05.2020
Принята к публикации 20.05.2020

MXRF ANALYSIS OF XVIII CENTURY COPPER COIN: PATINA INVESTIGATION AND “BRONZE DISEASE” DETECTION

A.V. Garmay*, K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

(Moscow State University. M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Division of Analytical Chemistry; *e-mail: andrew-garmay@yandex.ru)

Several types of patina can be formed on copper and copper-containing artefacts during ageing. These patinas prevent further destruction and, besides, can provide information about the environment conditions, under which these artefacts have been stored. In contrast, chloride corrosion is harmful for copper and bronze objects and can lead to their complete destruction. Therefore, it should be detected and prevented as early as possible. In this work, a copper coin produced in the Russian Empire in the XVIII century was investigated using micro X-ray fluorescence spectrometry. It proved to be an effective tool for the patina and contamination analysis and chloride corrosion detection.

Key words: micro X-ray fluorescence, archaeology, corrosion, bronze disease.

Сведения об авторах: Гармай Андрей Владимирович – инженер кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (andrew-garmay@yandex.ru); Осколок Кирилл Владимирович – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); Моногарова Оксана Викторовна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (o_monogarova@mail.ru).