Химико-технологично изследване на монета (фалшификат на златна номизма тетартерон) от Плиска

Пламен Бонев [a], Валери Григоров [b]

[a] *Лаборатория за анализи, консервация и реставрация, Национален археологически институт с музей при Българска академия на науките, ул. Съборна 2, София 1000, България, pl.bonev@gmail.com*

[b] *Секция Средновековна археология, Национален археологически институт с музей при Българска академия на науките, ул. Съборна 2, София 1000, България, valerig@abv.bg*

Chemical and technological study of a coin (fake gold nomisma tetarteron) from Pliska

Plamen Bonev [a], Valeri Grigorov [b]*

[a] *Laboratory for Analyses, Conservation and Restoration, National Institute of Archaeology with Museum, Bulgarian Academy of Sciences, 2 Saborna Str, Sofia 1000, pl.bonev@gmail.com*

[b] *Department of Medieval Archaeology, National Institute of Archaeology with Museum, Bulgarian Academy of Sciences, 2 Saborna Str, Sofia 1000, valerig@abv.bg*

* *Corresponding author*

ABSTRACT

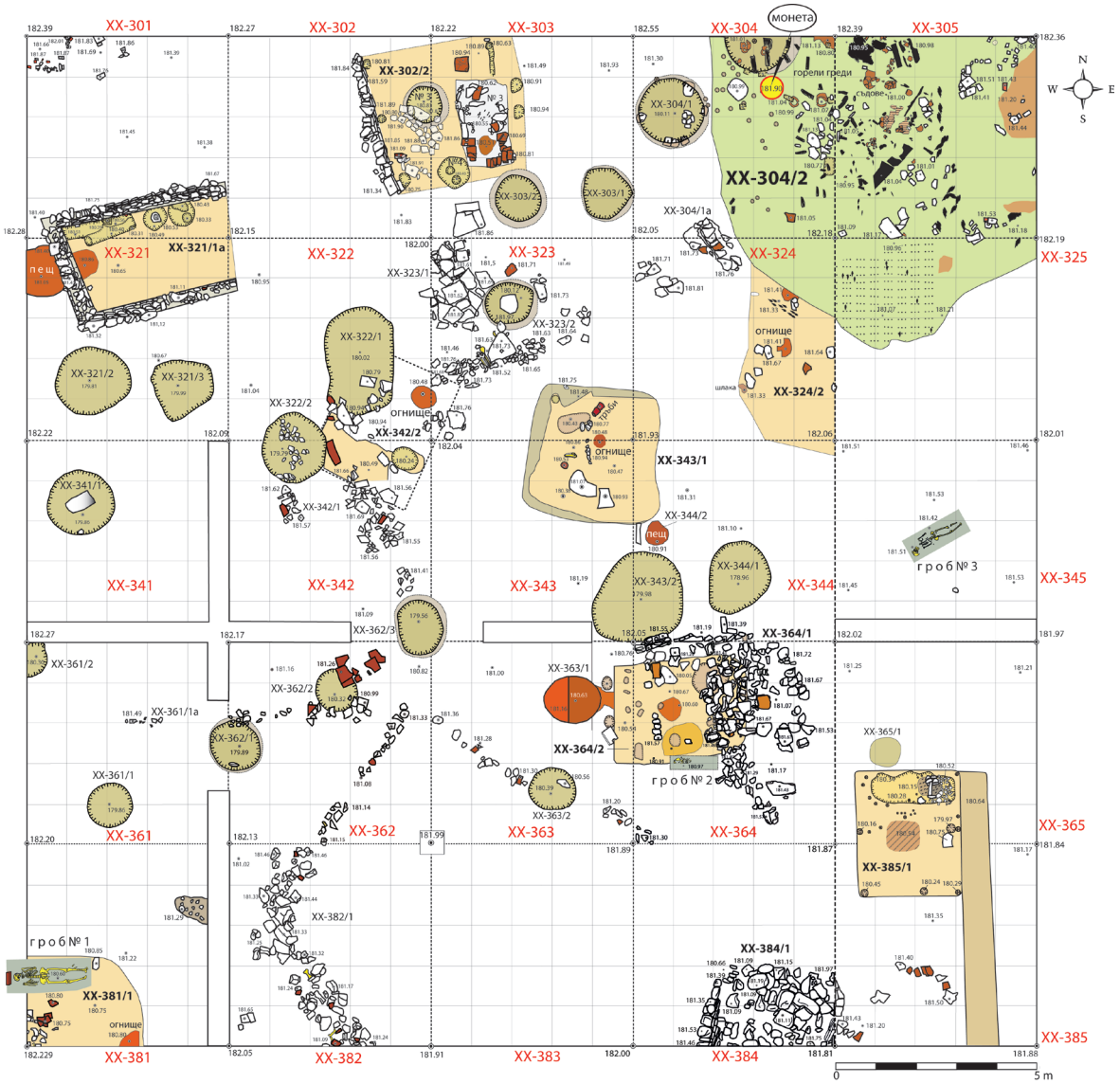
A fake coin found during excavations in Pliska was analyzed in the Laboratory for analyses, conservation and restoration in NIAM-BAS, Sofia in order to establish its chemical content. The coin was discovered within the levelling stratum that overlays a building burnt in the 30s - 40s of XI century.

The coin is a fake of a nomisma tetarteron of Basil II (976-1025) – Constantinople, type F (1005-1025). Chemical technological analysis shows that the coin has a copper-tin core, an intermediate silver-lead layer and a gold-plated upper layer. The core alloy consists of at least two major components – copper (Cu) – around or above 75% and tin (Sn) – not more than 12%, as well as eventually silver (Ag) – up to 15%. The silver-lead layer has several percents of lead. The gold in the upper layer is at least 60% on the obverse and at least 78% on reverse. The amount of mercury is 4% on the obverse and 8% on the reverse and it is a clear indication for 'mercury gilding'. The difference in the quantity of gold and the accompanying elements in the two sides of the foil suggests that the gilding took place in stages and at separate episodes for the two sides, resulting in different thickness of the upper layer.

KEYWORDS

Pliska, fake coin, EDXRF-analyses, amalgam ('mercury') gilding

В настоящата статия са представени резултатите от изследването на химическия състав на монета (фалшификат на златна номизма тетартерон), открита при редовно археологическо проучване на обект „Дворцов център-изток" в Плиска. Находката е намерена през 2012 г. в североизточната част на сектора, където са разкрити деструкции от вкопана постройка (XX-304/2) (обр. 1). Изцяло проучена досега е само югозападната ѝ част (около 36 кв.м). Постройката е разрушена от пожар, в следствие на който дървената ѝ конструкция се е срутила на пода. В дебелия пласт от пепел и овъглени дъски бяха намерени 4 монети – една римска (на имп. Елагабал (218-222) и



Обр. 1. Обект „Дворцов център – изток" в Плиска, с отбелязано местонамиране на монетата
Fig. 1. 'Palace centre-east' in Pliska , the coin find-spot is marked

три анонимни византийски фолиса от клас В (1030/1035-1042). Последните три монети определят времето на пожара – около 30-те – 40-те години XI век[1].

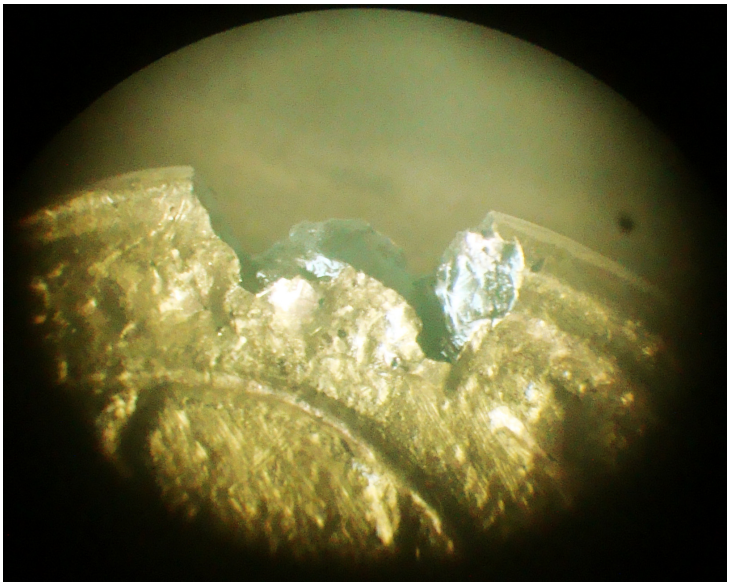
Монетата[2], която е предмет на настоящето изследване (обр. 2) е открита при проучване на пласта, който запечатва и подравнява останките от опожарената постройка. Стратиграфското положение на находката определя времето на попадането ѝ там малко след пожара. При намирането монетата бе покрита с тъмен кафяво-виолетов налеп, затова беше консервирана и реставрирана от специалист консерватор Галина Цекова. Монетата е определена от Женя Жекова като фалшификат на златна

1 И трите византийски фолиса са в много добро състояние - с малки следи от износване, което предполага, че са били в обръщение сравнително кратко време. За разлика от тях римската монета е с почти изтрит релеф.

2 Монетата е с полеви инвентарен № 21/12; координати: XX-304, СИ–1,60 м, СЗ–3,70 м, ниво 181.90. Диаметър – 19-20 мм, тегло – 2,16 гр.



Обр. 2. Монета – фалшификат на номизма тетартерон на Василий II (976-1025), тип F (1005-1025), преди и след консервацията от химик-консерватор Галина Цекова
Fig. 2. Coin - fake nomisma tetarteron of Basil II (976-1025), type F (1005-1025), before and after conservation, made by Galina Tsekova



Обр. 3. Макроснимка на отчупения край на монетата
Fig. 3. Macro-photograph of the broken end of the coin

номизма тетартерон на византийския император Василий II (976-1025), сечена в Константинопол, тип F (1005-1025) (Grierson 1973, Pl. XLV.15b). В горния край на реверса, на който се визират образите на имп. Василий II и брат му – съимператора Константин VIII, тя е пробита, а от долния й край е отчупена малка част (обр. 3). Свързването на датата на изработката на фалшификата с периода на съответстващата му официална Константинополска емисии е възможно, но е несигурно. Изработването му (по модел на оригинална монета) може да е станало и след 1005-1025 г. Стратиграфските данни определят крайната възможна дата на изработката му – 30-те – 40-те години на XI в.

По-късно монетата е пробита и трансформирана в накит (медальон). Интересно е да се отбележи, че за лицева страна на медальона е избрана тази с императорските

изображения, а не – с Исус Христос, т.е. избрана е опаката, а не лицевата страна на монетата. Дали това, на пръв поглед необичайно решение, е мотивирано от особената религиозна принадлежност на притежателя на медальона, може само да се предполага. Възможно е, също така, изборът да е съобразен с по-високото съдържание на злато в покритието на реверса, т.е. по-добрите естетически качества на опаката страна да са определили избора за лице на медальона. Освен това сюжетът и качеството на гравираните образи на императорските изображения изглеждат сякаш по-привлекателни и също може да са причина за направения избор. Като близък пример за използване на подобна монета с функция на медальон можем да посочим находката от гроб 3 на некропола Оросхаза-Гьорбикс-Гехьофт (в Унгария) (Révész 2006, 206, Abb. 15). В този случай оригинална златна монета на император Василий II с Константин VIII е пробита, но за лицева страна е избрана тази с образа на Исус Христос.

Специалният ни интерес към този монетен фалшификат е провокиран както от малкия им брой (до сега от Плиска е известно само още едно фуре), така и от желанието ни да определим химическия му състав и поне някои от елементите на технологията, по която е направен. За тази цел откривателят му – доц. д-р В. Григоров, го предостави на инж. П. Бонев – ръководител на Лабораторията за анализи, консервация и реставрация (ЛАКР) на НАИМ-БАН, София. Анализът на химическия състав на монетата е извършен с помощта на енергийно-дисперсивния рентгено-флуоресцентен спектрометър, модел EDX-720, производство на Shimadzu Corp. (Япония), в посочената Лаборатория.

Анализирани са двете части на монетата, видимо различаващи се по състава си – основа (ядро) и покритие. При изследването са използвани различни стойности на задаваните параметри – времето за изследване (100 или 200 секунди) и изследваните области на получаваните рентгенови спектри (от Ti до U с или без областта от Na до Sc). Затова, макар и при един и същ режим (“easy”) и с приблизително еднакъв диаметър на изследвания участък (ок. 1 мм), не би било коректно получените резултати да се сравняват без отчитане и на този факт.

1. Анализ на основата (ядрото) на монетата

Въпреки малката област, технически достъпна за анализ, на която покритието липсва – вляво от светеца на лицевата страна на монетата, бяха направени 6 анализа в три отделни точки (обр. 4). Получените спектри са обработени, като не са взети под внимание спектралните линии на химични елементи, наличието на които е в резултат на:

- повърхностно окисляване – сяра (S)[3];
- повърхностно замърсяване – калций (Ca) и може би – рубидий (Rb);
- припокриване на техни спектрални линии – празеодим (Pr), астатин (At) и йод (I) с линии на други, доказано налични химични елементи[4].

Съдържанието на останалите компоненти на сплава е преизчислено със заложения софтуер на спектрометъра, като сумата при всеки анализ е приравнена към

3 Не е изключено сярата да е и съставка на сплава под формата на меден сулфид (Cu_2S).

4 Предпочитаме да дадем по-пълна информация за получените резултати заради възможността те да бъдат коментирани и от специалисти в областта на аналитичната химия, по-специално – в областта на инструменталните методи за анализ.

100%[5] (табл. 1).

Анализ №	Резултати от анализа на основата (ядрото) на монетата, тегл. %							
	Cu	Sn	Mn	As	Ag	Pb	Au	Hg
1.	74,98	+	0,06	0,02	23,89	0,61	0,43	-
2.	75,40	9,30	0,09	+	14,99	0,21	+	-
3.	75,54	8,99	0,09	+	14,99	0,21	0,18	-
4.	69,95	+	-	+	27,41	0,70	1,95	-
5.	68,24	+	0,04	+	29,11	0,70	1,91	-
6.	67,99	+	0,04	+	29,08	0,69	2,07	0,12

Табл. 1. Резултати от анализа на основата (ядрото) на монетата

На базата на получените резултати, съпоставени с мястото на провеждане на конкретния анализ, могат да се направят следните изводи:

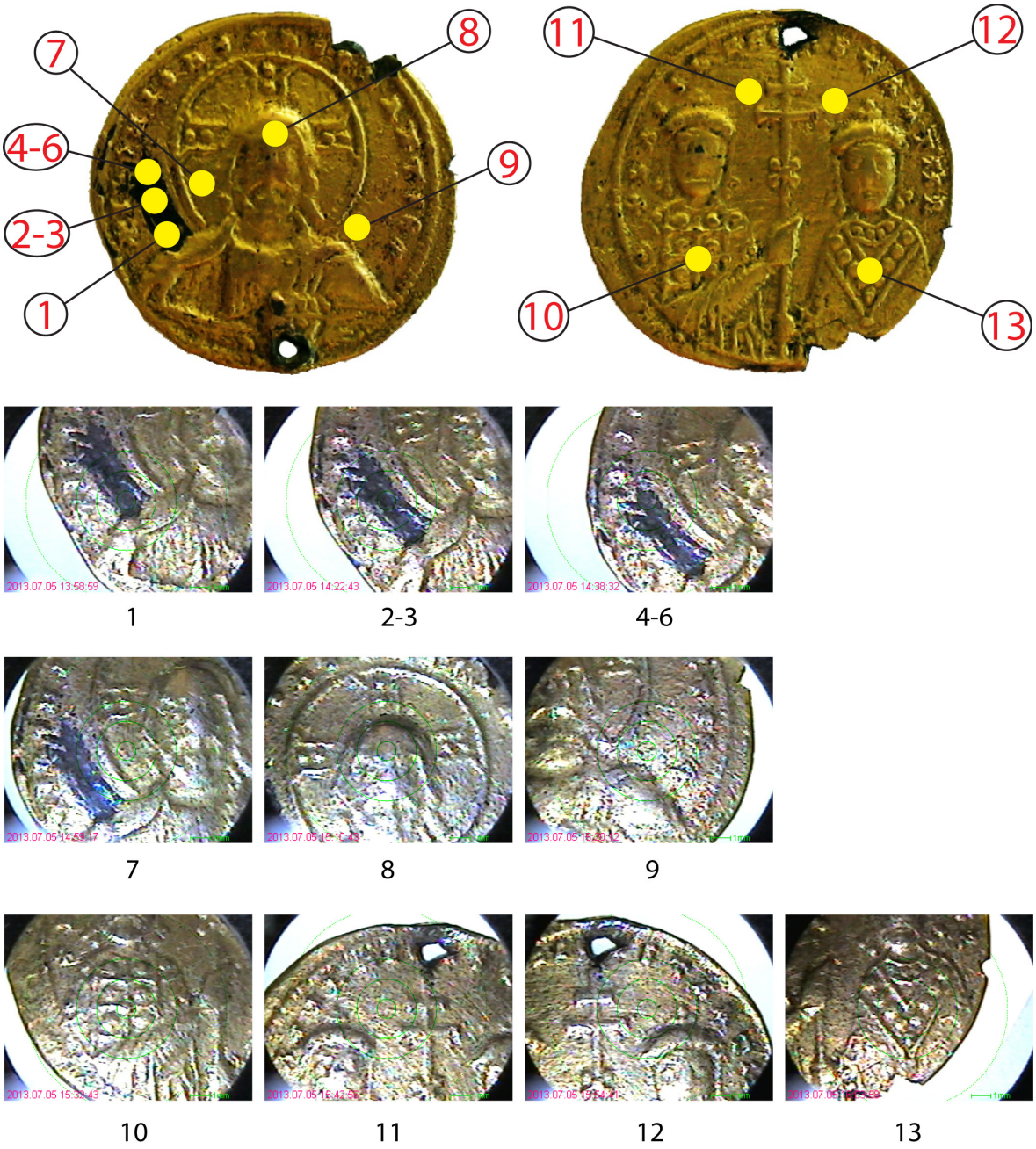
1.1. Основният компонент на сплавта на ядрото на монетата е медта (Cu), като този химичен елемент е определен както качествено (за наличие), така и количествено, при всичките 6 анализа.

1.2. Калаят (Sn) е вторият компонент на сплавта. Определен е числено само при два от 6-те анализа, но наличието на основната му спектрална линия, по която той се идентифицира (SnKa=25,195 keV), е видимо на всичките 6 спектрограми. Причината за неопределянето на калая е припокриването на спектрални линии – вследствие на високото съдържание на сребро и наличието на две близко разположени сребърни спектрални линии (AgKb1=24,942 keV и AgKab=25,517 keV) от двете страни на основната спектрална линия на калая, последната не може да се изолира и да се изчисли съдържанието на калая коректно. Косвено доказателство за наличието на калай в сплавта е и „наличието" на йод в нея – причината е в припокриването на линия на калая (SnKb1=28,489 keV) с основната, по която се определя йодът (IKa=28,515 keV). За съжаление, калаят не можа да се определи при повечето от анализите и това ни лишава от възможността да уточним неговото съдържание, като се ограничаваме до предположението, че съотношението му е около 3:25 спрямо медта – т.е. не повече от 12% в сплавта на основата на монетата. Калаят е добавян още в античността към медните сплави с цел както понижаване на тяхната температура на топене, така и за увеличаване твърдостта на отливките - след коване на студено (Кулев 2012, 446).

1.3. Манганът (Mn) е определен количествено при 5 от 6-те анализа. По това, че съдържанието му нараства към средата на изследваната (оголената) повърхност на основата, както и по сравнително широките граници на определеното му съдържание, може да се предположи, че той е третият компонент на сплавта на основата на монетата, като съотношението му спрямо калая в нея е от порядъка на 1:100, т. е. – малко над или около 0,1%.

1.4. Арсенът (As) е определен количествено само при един от анализите, но наличието на неговата основна спектрална линия, по която той се определя (AsKa=10,532 keV), е видимо на всички спектрограми. Причината за неопределянето му е в припокриването на тази негова линия с основната линия, по която се определя оловото (PbLa=10,552 keV), което без съмнение също е налично.

5 Както тук, така и навсякъде в текста съдържанието е посочено в тегловни проценти.



Обр. 4. Местата на анализите на монетата
Fig. 4. Analyzed spots of the coin

Манганът и арсенът често се съдържат в античните и средновековните медни сплави и съдържанието им в такова количество е показател за по-ниското ниво на технологията за очистването на получаваните медни сплави в миналото.

1.5. Среброто (Ag) е определено количествено при всичките 6 анализа. Най-ниската определена стойност е 15%. Може и да се използва медна сплав с такова високо съдържание на сребро за основа (която на цвят е сива до тъмносива и наподобява „сребърна“ сплав, но в момента видимият цвят при монетата е тъмнокафяв до черен и най-вероятно, се дължи на наличието на повърхността на медни и/или сребърни

окиси и/или сулфиди – CuO, Cu_2O, Ag_2O, CuS, Ag_2S), но е малко вероятно да е била използвана, защото стойността ѝ е значително по-висока от медната (или от медно-калаената, напр.) и би било нерентабилно.

Причината, по-вероятно е друга – технологична, включваща и етап на посребряване на медната основа преди нанасянето на златното покритие. Резултатите от анализите[6] недвусмислено говорят за това. Съдържанието на сребро в средата на оголената област (анализи 2 и 3) е около 15%, в края на тази област и близо до покритието (анализи 4 – 6) нараства до почти 30%, а в самото покритие (при това от същата страна на монетата – анализи 7 – 9) варира в границите 14 - 20%, т.е. – спада. Наличието на максимум, макар и недостатъчно ясно проявен, в съдържанието на среброто по линията от основата на монетата към нейното покритие, е първото доказателство за наличие и на междинен – сребърен слой между тях.

Отчитайки този извод, съдържанието на медта и калая в основата, би трябвало да се оцени като по-високо от определеното в табл. 1.

1.6. Оловото (Pb) не е изключено и да се съдържа в медно-калаената основа. Но по-интересното е, че сравнявайки неговите стойности с тези на среброто ясно се вижда, че то е „спътник" на среброто (с нарастването на съдържанието на среброто нараства и съдържанието на оловото). Това е напълно логично, имайки предвид източника на сребро в античността и средновековието – най-често оловно-сребърни руди.

Не можем да изключим напълно и една технологична възможност – посребряването на основата да е направено не с чисто сребро, а със сребърно-оловна сплав. Предположението е напълно логично, имайки предвид способността на оловото, добавено към среброто, да понижава температурата му на топене и така да се улесни посребряването, извършено чрез потапяне на медно-калаеното ядро в сребърно-оловна стопилка. Заради вероятността както оловото, така и среброто, да са съставка и на основата не можем да оценим съдържанието на оловото в използваната сребърно-оловна стопилка с желаната точност, но бихме посочили наличие от поне няколко процента.

Аналогичното поведение (през максимум) на оловото и среброто по линията от основата към покритието е второто доказателство за наличие на междинен слой (сребърно-оловен) между ядрото и покритието на монетата.

1.7. Златото (Au), по причина на твърде малките размери на достъпната за изследване област и близко разположеното до тази област покритие, е определено като налично при 5 от 6-те анализа и с видима основна линия (AuLa=9,714 keV) и при 6-тия анализ. Нормално, неговото съдържание варира, като в средата на оголената област (отдалечено от покритието), то „липсва" или е само около 0,2%, а в краищата ѝ (близо до покритието) достига до 0,4% (в единия край) и дори 2,1% (в другия).

1.8. При последния анализ е открит и определен и живак (Hg) – около 0,1%. Неслучайно именно при този анализ (на ядрото на монетата) наличието на злато е и най-високо – явно близкото разположение на покритието е оказало най-силно влияние на получените стойности при проведените общо 6 негови анализа. При такова наличие на живак може да се предположи, че покритието на монетата е направено по метода на амалгамното („живачното") позлатяване.

---

6 Включително и тези на покритието.

2. Анализ на покритието на монетата

За анализиране на състава на покритието бяха направени 7 анализа – 3 на лицевата и 4 – на обратната страна на монетата (обр. 4).

Получените „сурови“ резултати бяха обработени с цел премахване на тези химични елементи, наличието, на които е в резултат на:

- повърхностно замърсяване – калий (K) и калций (Ca);

- припокриване на техни спектрални линии с линии на златото – бром (Br), волфрам (W) и полоний (Po), или с линии на други доказано присъстващи елементи – холмий (Ho) и торий (Th).

Осмият (Os) също е премахнат, въпреки че наличието му не е изключено[7].

По технически причини, свързани с материала на детектора на спектрометъра, е премахнат и силиция (Si).

Съдържанието на останалите идентифицирани и определени количествено химични елементи, както и при изследването на сплавта на основата на монетата, е преизчислено със заложения в спектрометъра софтуер и сумата е приравнена към 100 % за всеки анализ (Табл.2.).

Анализ №	Резултати от анализа на покритието на монетата, тегл. %							
	Au	Ag	Cu	Tl	Ni	Pb	Fe	Hg
7.	74,08	14,18	5,19	0,23	0,04	-	-	6,27
8.	60,20	19,76	15,00	0,26	-	-	-	4,79
9.	59,05	17,85	18,62	-	-	0,13	-	4,34
10.	71,38	11,64	9,43	-	-	-	0,80	6,76
11.	77,82	11,14	3,39	0,60	0,05	-	-	7,00
12.	79,57	9,96	1,92	1,00	0,03	-	-	7,51
13.	76,85	11,94	3,91	-	0,01	-	-	7,30

Табл. 2. Резултати от анализа на покритието на монетата

На базата на получените резултати могат да се направят следните изводи:

2.1. Съдържанието на златото в покритието може да се приеме за около 60% за лицевата страна на монетата и около 78% – за обратната страна на монетата (с по едно изключение за всяка от страните). Тази разлика отхвърля възможността покритието да е от листово злато, т.е. – изготвено от един къс метал, с дебелина от поне няколко десети от милиметъра (в който случай съставът би бил значително по-хомогенизиран и еднороден[8]).

2.2. Наличието на живак, и то в количества от 4 до 8%, е явно доказателство за метода на позлатяването – амалгамно („живачно“) позлатяване[9].

---

7 Поради припокриването на негови основни линии с линии на златото, наличието и определянето на съдържанието на осмия, когато то е сравнително ниско (вероятно – под 1-2%, както в случая) спрямо съдържанието на златото (над 70%), не е коректно да бъдат коментирани.

8 При изследване с указаните метод и спектрометър на тънко златно покритие от варак (с дебелина от няколко стотни от милиметъра) „съставът“ би бил компилация от състава на варака (най-вероятно – висококаратно злато) и състава на слоя под него (в дълбочина от няколко стотни до няколко десети от милиметъра).

9 По-подробно за метода виж (Минков 1941, 161-163).

2.3. Среброто е вторият компонент на покритието, като съдържанието му в покритието от лицевата страна е значително над това на обратната страна на монетата (18-20% спрямо 10-12%). Тази разлика може да се обясни и с неколкократно провеждане на позлатяването – поотделно за всяка от страните на монетата, при което е възможно да се използва и амалгама с различно съдържание, и съответно – да се получи и разлика в съдържанието на покритието. Втората възможност, обаче, е златното покритие да е с малка дебелина и резултатите да са комбинация от състава на златното покритие и сребърно-оловния слой под него. Тази възможност е значително по-вероятна.

2.4. Съдържанието на медта в покритието също варира, и то – в още по-голяма степен. Причините за това са аналогични на посочените за среброто, като допълнително, освен влиянието на междинния слой може да се предположи и влияние на ядрото, ако междинният сребърно-оловен слой е достатъчно тънък.

2.5. Талий (Tl) е идентифициран и определен количествено при 4 (при 2 – на лицевата и при 2 – на обратната страна на монетата) от общо 7-те анализа на покритието. Въпреки, че наличието му е малко вероятно, този метал не може да бъде напълно изключен като възможна негова съставка (на покритието), защото линията, по която е определен, не се припокрива от близко разположена линия на друг основен компонент на покритието. Този химичен елемент се среща като примес към рудите на цинка, медта и желязото и е възможно да е „транспортиран" покрай медта в златната сплав, която е използвана за разтваряне в живака преди позлатяването. Трябва да спомена и факта, че талият е много разтворим в живак (Коларов 1975, 745). При някои други наши изследвания на златни предмети талий също е идентифициран в тях.

Получените стойности за съдържанието на талия в покритието на лицевата страна на монетата (0,2-0,3%) са по-ниски от тези за обратната ѝ страна (0,6-1,0%). Имайки предвид, че талий не е открит при анализите на ядрото, може да се твърди, че той е един от компонентите на използваната златна амалгама. А по съотношението на наличието му в двете страни на монетата (0,2-0,3 % към 0,6-1,0 %) може косвено да се предположи и за различията в дебелините на двете златни покрития – на лицевата и на обратната страна на монетата.

2.6. Никелът (Ni) е често срещан примес в железните, медните, сребърните и дори в златните сплави от античността и средновековието. Неслучайно той е открит и определен количествено при 1 от 3-те анализа на покритието на лицевата страна на монетата и при 3 от 4-те анализа – на обратната ѝ страна. Съдържанието му обикновено варира и е от порядъка на няколко стотни от процента, както е и в конкретния случай. Той не е идентифициран при анализите на ядрото, което предполага, че също като талия е бил един от компонентите на златната амалгама. За съжаление, получените стойности за неговото съдържание на лицевата и обратната страна на монетата не ни дават възможност да потвърдим напълно предположението за съотношението на дебелината на златното покритие, както споменахме при талия, но все пак той е определен при повечето от анализите на обратната страна (при 3 от 4), отколкото при тези на лицевата страна (само при 1 от 3).

2.7. Откритото олово (0,1%) при един от анализите на покритието на лицевата страна на монетата явно е в резултат на влиянието на междинния сребърно-оловен слой и ядрото, още повече че точно при този анализ е получена и най-високата стойност за съдържание на мед (почти 19%). Това е още едно доказателство за по-малката

дебелина на златния слой на лицевата страна на монетата, отколкото на обратната ѝ страна.

2.8. Желязото (Fe) също е определено количествено само при един от анализите на покритието на монетата (при един от 4-те анализа на обратната ѝ страна), но не е определено количествено при останалите 6 от общо 7-те анализа на покритието най-вероятно заради влиянието на вторичната спектрална линия CuKaESC=6,302 keV (на основната на медта – CuKa=8,042 keV), която е близко разположена до основната, по която се определя желязото – FeKa=6,400 keV. Може би, точно по тази причина желязото не е определено и в основата (ядрото) на монетата, където съдържанието на медта е още по-високо. Наличието на желязо в покритието го определя като поредния компонент на използваната златна амалгама. Присъствието му в нея, и то – локално, може да е обусловено от наличие на магнетит (Fe_3O_4), включен в златото, ако то е добито чрез промиване на речни седименти[10]. По други данни (Pantazis, 2002, 157) съдържанието на желязо в природното злато от Балканите е под 0,5%.

Направените изводи и предположения за компонентите на златната амалгама и дебелината на златното покритие от двете страни на монетата ни дават възможност да доуточним и някои изводи за златото, живака и среброто в покритието на монетата.

Логично, при по-малка дебелина на златното покритие на лицевата страна (отколкото на обратната), т.е - при по-голямо влияние на долния слой, съдържанието не само на златото (60% към 78%), но и на живака (ок. 4,5% към 7%) там да е по-ниско.

Среброто, обаче, е с обратно на златото и живака (а и на другите компоненти на златната амалгама) съотношение за лицевата и обратната страна на монетата. Дори и да е имало сребро в златната амалгама, по-малката дебелина на златното покритие на лицевата страна и наличието на междинен сребърно-оловен слой са предопределили по-високото му съдържание в златното покритие от тази страна на монетата.

На основата на данните, получени за състава на покритието и ядрото, и отчитайки способността на рентгеновите лъчи да проникват в повечето метали на дълбочина от няколко десети от милиметъра, може да се предположи, че златното покритие е от този порядък или по-тънко, а за дебелината на сребърно-оловния слой – че е още по-тънък. За по-точни данни трябва монетата да се среже, което не е желателно, и да се изследва срезът. Но имайки предвид неравностите по повърхността на монетата, измерването на дебелината на слоевете едва ли ще е възможно практически и би било също толкова ориентировъчно, колкото и направеното от нас предположение.

3. Описание на амалгамното позлатяване

Има данни (Кулев 2012, 542), че още в ранната бронзова епоха живакът е бил използван за позлатяване, но в литературата могат да се намерят много малко данни за начина, по който това е правено (Минков 1941, 161-163). Принципът е следният – върху предвидената за позлатяване метална повърхност се нанася златна амалгама, след което предметът се нагрява, за да се изпари живакът, а златото да остане на повърхността му. Процесът включва две предварителни подготовки – приготвяне на златната амалгама и почистване на повърхността на предмета.

---

10 Благодарим на проф. Ив. Кулев за оказаното ни съдействие при подготовката на статията и предоставената информация.

За приготвяне на амалгамата, златото се нарязва на малки парчета и се потапя в 8-кратно по-голямо количество живак. Сместа се нагрява на слаб огън, като се разбърква с желязна[11] лопатка до пълното разтваряне на златото. За да се охлади по-бързо, горещата амалгама се излива в хладка вода, след което се промива още няколко пъти с вода, изсушава се и се пресова, с цел премахване на излишния живак. Остатъкът се състои от 1/3 злато и 2/3 живак и представлява жълтеникаво-бяла кремообразна маса.

Почистването на повърхността на предмета е от важно значение за по-доброто сцепление на позлатата с основата. За премахване на мазнините и органичните наслоения, предметът се нагрява на огън до тяхното окисляване, след което е добре да се обработи със силна киселина – азотна[12] или смес от азотна и сярна[13]. В резултат на действието на киселината окисите от повърхността на метала се разтварят, а тя се покрива с множество малки дупчици (пори), улесняващи закрепването на позлатата при образуването ѝ. На така обработената повърхност с медно шило или пръчка се нанася колкото е възможно по-равномерно амалгамата.

След това предметът се нагрява до температура малко над температурата на кипене на живака (357°C). Нагряването трябва да е бавно, за да може, ако е необходимо, да се нанесе допълнително амалгама на повърхността, така че тя да придобие равномерен бледо-жълт цвят.

За да се получи качествено и равномерно златно покритие е необходима опитна ръка и голяма сръчност от страна на майстора (Минков 1941, 163). Понякога, особено при сребърните предмети, амалгамирането е трябвало да се повтори неколкократно („ретуширане“).

Регистрираните от нас разлики в дебелината на покритието на монетата, както и отделянето и липсата на позлата (в мястото на изследване на ядрото ѝ), явно отразяват нивото на опитност на средновековния майстор, а наличието на междинен сребърно-оловен слой, вероятно, показва желанието му да подобри метода си на работа.

4. Изводи за метода на изработка на монетата

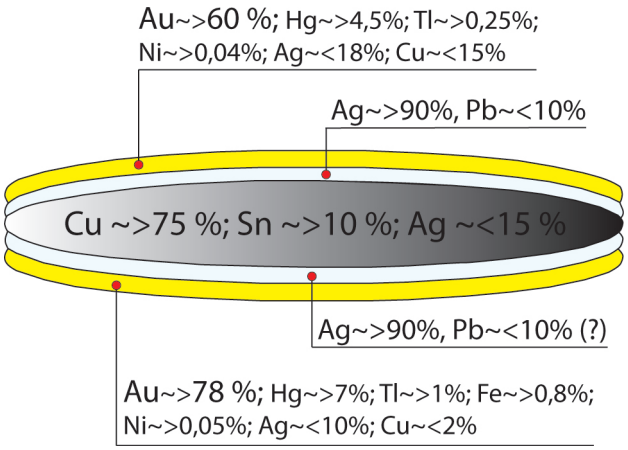
Монетата е изработена от сърцевина (ядро), върху която са нанесени последователно две покрития. Основата е от калаен бронз, който не е изключено и да съдържа значителен процент сребро, но със сигурност поне върху лицевата страна на монетата първоначално е нанесено сребърно-оловно покритие. След това тя е позлатена по метода на амалгамното позлатяване, като по-вероятно металът е нанасян неколкократно и поотделно за лицевата и обратната страна на монетата (обр. 5).

По принцип, за нанасяне на златното покритие по този метод междинен сребърен слой не е необходим. Данните от анализите обаче показват, че такъв междинен слой е имало. Не е изключено сребърният слой да е нанесен с цел изпробване на новост в технологията, която да доведе до по-добър резултат, в т.ч. и до по-добро сце-

11 Желязото не образува амалгама с живака (Коларов 1975, 745).

12 Най-ранното описание на получаването ѝ е от VII в. – чрез нагряване на смес от селитра (амониев – NH_4NO_3, калиев – KNO_3 или натриев – $NaNO_3$ нитрат), меден ($CuS0_4.5H_2O$ – „син камък“) или железен ($Fe_2(SO_4)_3$ с 6 или $9H_2O$ – „зелен камък“) сулфат и стипца (двойна сол от типа $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) и кондензация на получените пари.

13 Също известна от древността, споменава се в гръцки съчинения от I в. пр.Хр.



Обр. 5. Схема на химическия състав на монетата – на ядрото и нанесените върху него последователно – сребърно-оловен и златен слой
Fig. 5. Scheme of the chemical content of the coin - the core and the subsequent silver and gold layers

пление на златното покритие с бронзовата основа.

Външният вид на монетата – с множество неравности по плоската част на релефа, както и линиите на контурите, ясно говорят, че не е отсечена след нагряване и ковane с помощта на закалени железни щемпели, подобно на оригиналните монети от това време. Най-вероятно, ядрото е отлято във форма, копираща оригинална златна монета[14].

Като пример за подобно изработен предмет можем да посочим позлатена по същия метод средновековна бронзова апликация (инв. № 6123), открита също при разкопки в Плиска (църква № 51) от Радослав Василев. Резултатите от нейните анализи са докладвани от инж. П. Бонев на 49-тата Национална археологическа конференция в Несебър (25-28.05.2010 г.). И в този случай при изследването на златното покритие е регистрирано наличие на живак от няколко процента. Разликата е, че при апликацията междинен сребърен слой не е установен.

За изясняване използването на фалшиви монети в Плиска през 30-те – 40-те години на XI в. може да се посочи и още една находка от същия обект. Тя представлява лята имитация на византийски бронзов анонимен фолис от клас А2. Едва ли е случайно (по-скоро е симптоматично), че в тази най-развита фаза на социални отношения в Плиска се откриват подобни находки. Присъствието на монетни имитации е признак, както за засилена употреба (и търсене) на монети, така и възможност те да са произведени в местни ателиета. В потвърждение на този извод са данните за изработване на монетни имитации в Новосел (Бонев, Дончева 2011, 83), т.е. такава дейност е съществувала още в предвизантийския период (X в.) и е напълно възможно практиката да е продължила и след това.

Приложеният в настоящето изследване метод (Кулев 2012, 449, 506-507) за определянето на химическия състав на монетата ни позволи да направим опит за диференцирано определяне на състава не само на покритието, но и на сплавта, от която е отлята основата (ядрото) на монетата. Това даде възможност да се направят и някои конкретни изводи за технологията на изработка на монетата и за приложения метод на позлатяване. Резултатите от технологичното изследване и получените данни за химическия състав са изходна база за продължаване изследванията и на други предмети.

14 Металографски анализ на структурата на сплавта на ядрото не е направен, защото ще доведе до сериозно повреждане на паметника.

Цитирана литература

Бонев, С., Дончева, С. 2011. *Старобългарски производствен център за художествен метал при с. Новосел, Шуменско.* Фабер, Велико Търново.

Коларов, Н. 1975. *Неорганична химия.* Техника, София.

Кулев, Ив. 2012. *Археометрия*. Университетско издателство „Св. Климент Охридски", София.

Минков, Ст. 1941. Пометаляване чрез потапяне, натриване и варене. *Български металистъ*, IV, бр. 9, Варна, 161-163.

Grierson, P. 1973. *Catalogue of the Byzantine Coins in the Dumbarton Oaks Collection and in the Whittemore Collection*. Vol. III/2. Washington.

Pantazis, T., A.G. Karydas, Chr. Doumas, A. Vlachopoulos, P. Nomikos, M. Dinsmore, 2002. X-Ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibex and other Artifacts from Akrotiri. In Karen Polinger Foster, Robert Laffineur (eds.). *METRON: Measuring the Aegean Bronze Age*, Proceedings of the 9th International Aegean Conference, (AEGAEUM 24), New Haven, Yale University, 18-21 April 2002, 155-160.

Révész, L. 2006. Zur absoluten Datierung Frühungarischer Gräber. Archäologische – naturwissenschaftliche Datierung. In F. Daim, E. Lauermann (Hrsg.). *Das Frühungarische Reitergrab von Gnaderdorf (Niederösterreich).* Mainz, 189-210.

Chemical and technological study of a coin (fake gold nomisma tetarteron) from Pliska

Plamen Bonev, Valeri Grigorov

(summary)

A fake coin found during excavations in Pliska was analyzed in the Laboratory for analyses, conservation and restoration in NIAM-BAS, Sofia in order to establish its chemical content. The coin was discovered within the levelling stratum that overlays a building burnt in the 30s - 40s of XI century.

The coin is a fake of a nomisma tetarteron of Basil II (976-1025) – Constantinople, type F (1005-1025). Chemical technological analysis shows that the coin has a copper-tin core, an intermediate silver-lead layer and a gold-plated upper layer. The core alloy consists of at least two major components – copper (Cu) – around or above 75% and tin (Sn) – not more than 12%, as well as eventually silver (Ag) – up to 15%. The silver-lead layer has several percents of lead. The gold in the upper layer is at least 60% on the obverse and at least 78% on reverse. The amount of mercury is 4% on the obverse and 8% on the reverse and it is a clear indication for 'mercury gilding'. The difference in the quantity of gold and the accompanying elements in the two sides of the foil suggests that the gilding took place in stages and at separate episodes for the two sides, resulting in different thickness of the upper layer.

The method of analysis for determining the chemical content of a coin suggested here

has facilitated the attempt to differentiate between the content of the alloy of the core on one hand, and the content of the gold-plating on the other hand. This method allows numerous technological observations to be made and more importantly, to identify the method of gilding. The result of this study and the newly obtained database is a good starting point for future analyses of similar objects.