



620.193/197:903/904  
902/904:7.025.3/4(100)(082)

**Слободан БОГОЈЕВИЋ**

конзерватор-саветник  
дипл. инж. технологије  
Народни музеј Чачак  
sbogojevic81@gmail.com

**Кристина ШАРИЋ**

редовни професор  
Универзитет у Београду –  
Рударско-геолошки факултет  
kristina.saric@rgf.bg.ac.rs

**Сузана ЕРИЋ**

редовни професор  
Универзитет у Београду –  
Рударско-геолошки факултет  
suzana.eric@rgf.bg.ac.rs

**Филип РАЈКОВИЋ**

лаборант  
Универзитет у Београду –  
Рударско-геолошки факултет,  
Лаб. за СЕМ  
semllab@rgf.bg.ac.rs

**КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОРОЗИОНИХ  
ПРОДУКАТА БРОНЗАНИХ АРХЕОЛОШКИХ  
НАЛАЗА КАО ПРЕДУСЛОВ АДЕКВАТНЕ  
КОНЗЕРВАЦИЈЕ ПРЕДМЕТА**

*АПСТРАКТ: Студија обухвата анализу површинских корозионих продуката/пашине код 27 одабраних бронзаних узорака (ујошребни и украсни предмети, новчићи), који поичу са два праисторијска (Ошлевац – Турица, Дубац – Јанчићи) и са два античка локалитета (Двориште музеја у Чачку, Рајићева улица у Београду), а у циљу бољеи преознавања и очувања информација и дугорочне стабилизације предмета. Макроскојска испиивања, оптичка микроскопија и SEM-EDS анализа показују широке варијације садржаја хемијских елемената по површини и структури корозионих једињења/пашине, али и миграције метала из матрикса (Cu, Sn, Pb, Zn) ка површинским слојевима. Испраћена је зависност концентрације ових елемената на површини и њихов моући уицај на састав матрикса и корозиону структуру. Регистровани су и хлоридни јони одговорни за активну корозију. Код два новчића дејектовано је и присуство Ag (посребра или сребрни матрикс), док повећано присуство уљеника и кисеоника код раније конзервираних налаза очекивано указује на заштитни органски медијум.*

**КЉУЧНЕ РЕЧИ:** SEM-EDS анализа, бронзани археолошки предмети, корозија, конзервација

**1. Увод**

Метални матрикс у археолошком контексту мења састав и микроструктуру, што се огледа у формирању разноврсних корозионих продуката који у крајњем случају

могу водити ка потпуној трансформацији предмета у минералне фазе.<sup>1</sup> Археометријске

[1] Régis Bertholon, „Le concept de surface d'origine des objets métalliques archéologiques: une rencontre délicate entre sciences humaines et sciences de la matière”, *Alliage*, 2004 (53-54 Metallurgie-Art-Informatique), 155-163; Lyndsie Selwyn, *Metals and*

анализе повећавају могућност препознавања и очувања границе оригиналне површине предмета не само у оквиру површинских слојева, већ сачувану и уграђену дубоко унутар кородираног слоја. Предуслов за примену адекватне третманске методологије која има за циљ очување информација (форма, облик, украси) и дугорочну стабилизацију предмета, подразумева прецизну карактеризацију сложене корозионе морфологије и структуре, што је и основни циљ овог рада.

Студија обухвата анализу површинских корозионих једињења присутних на 27 одабраних бронзаних налаза различитих по функцији и форми (употребни и украсни предмети, новчићи), који потичу са два праисторијска (Ошљевац – Турица и Дубац – Јанчићи) и са два античка локалитета (Двориште музеја у Чачку и Рајићева улица у Београду). У циљу одређивања морфолошких и хемијских карактеристика примењена је метода макроскопске опсервације, као и оптичка и скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом. Одабрани налази потичу са археолошких ископавања од пре неколико месеци или више година, док је код три предмета присутан заштитни филм (раније извршени конзерваторски третмани). У хабилитационом раду С. Богојевића (2024, непубликовано) за звање конзерватора-саветника детаљно су приказани резултати свих анализираних предмета, док су у овом раду дати резултати за по један предмет из три групе предмета (новчићи и одабрани употребни (неконзервирани) и конзервирани предмети).

У следећим поглављима даћемо преглед карактеристика бронзе из праисторијског и античког периода (датирани периоди испитиваних налаза), затим кратак увид у значај одређивања границе оригиналне

површине у корозионој структури, као и одлике корозионих процеса бронзаних налаза у земљишту, како би се боље сагледао сложени систем који последично утиче на конзерваторски третман.

### 1.1 Бронза (бронзани период)

Бронзано доба се може дефинисати као период када су бакар и његове легуре били доминантни за производњу металних производа широм Европе (>75%), осим оних од племенитих метала. Овде се преваходно подразумева бронза као планирано (*намерно*) добијена легура Cu са >4% Sn, укључујући тројне легуре као што су Cu-Sn-As (арсенска бронза) или Cu-Sn-Pb (оловна бронза).<sup>2</sup>

Особине калајних бронзи зависе од контролисаног садржаја Sn, али и од садржаја легирајућих елемената, односно од врсте и квалитета рудних сировина. Појава фосфора, никла, олова, цинка или гвожђа најчешће се везује за пратеће елементе руда бакра. Често присутан анхидрид калајне киселине (SnO<sub>2</sub>) побољшава корозиону отпорност и механичка својства бронзе (одличан однос тврдоће и жилавости, добра ливност). Лежишта Sn била су ретка тако да се у неким областима, у време несташица, уместо Sn за легирање користио и антимон.<sup>3</sup> Неке руде Cu садрже прилично високи ниво примеса (нпр. арсена или антимоана) које након топљења узрокују настанак *ненамерних* легура са малим садржајем Sn.<sup>4</sup> Анализу бронзаних налаза често отежава и чињеница да потичу од секундарне производње (топљење полупроизвода, отпада, ингота и рециклираних предмета), због чега је изузетно тешко идентификовати токове

[2] Christopher F. E. Pare, *Metals Make the World Go Round: the Supply and Circulation of Metals in Bronze Age Europe* (Oxford: Oxbow Books, 2000), 1-38.

[3] Dragan B. Jovanović, *Ostave vršačkog gorja Markovac-Grunjac* (Vršac: Gradski muzej Vršac, 2010), 7-10, 74-80.

[4] C. F. E. Pare, *Metals Make the World Go Round: the Supply and Circulation of Metals in Bronze Age Europe*, 1-38.

.....  
Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional, A Handbook for the Conservation Professional (Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2004), 51-72.

поновног топљења како археолошки, тако и археометалуршки.<sup>5</sup>

## 1.2 Бронза (антички период)

Легуре бакра у римском периоду поред Cu садрже и легирајући калај и/или олово и цинк. Калајна бронза која је била у употреби на Медитерану два миленијума наставила је широко да се користи са повећаним варијацијама у садржају Sn у зависности од природе производа (новац, утилитарни предмети, накит, статуете, оружје, инструменти и др.). Калај је свакако најчешћи легирајући елемент уз Zn који се у римском периоду широко користи (садржај Sn/Zn често је обрнуто пропорционалан). Већи садржај Zn и мањи садржај Pb присутан је код кованих у односу на ливене предмете.<sup>6</sup> Бронзане легуре у овом периоду могу се класификовати као легуре са ниским (до 14%) или вишим садржајем Sn (19-27 %). Рафинисане сировине/легуре Cu са Zn и Sn добро контролисаног хемијског састава коришћене су само за производњу оружја (штитови, бодежи, шлемови и др.). Римљани су често за производњу огледала користили сребрно – бели спекулум, односно легуре Cu (>20 % Sn) које често садрже и Pb.<sup>7</sup> Неки елементи у вези су са коришћењем сирове бронзе или са пропустима у процесима рафинације која није извршена пре ливења. Мали проценат Ag, Zn и Fe најпре потиче из руда Cu, док Fe може потицати и из неког дела металуршког процеса.<sup>8</sup>

[5] Miljana Radivojević, Benjamin W. Roberts, Ernst Pernicka *et al.*, „The Provenance, Use, and Circulation of Metals in the European Bronze Age: The State of Debate”, *J Archaeol Res* 27 (2019), 131-185; Janneke Van der Stok-Nienhuis (2017). *Artefact biography 2.0: the information value of corroded archaeological bronzes*. [Dissertation (TU Delft), Delft University of Technology], 48-60.

[6] David Dungworth, „Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain”, *Journal of Archaeological Science - J ARCHAEOLOG SCI.* 24 (1997), 901-910.

[7] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72.

[8] Gabriel Maria Ingo, Tilde de Caro, Cristina Riccucci *et al.*, „Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin.”, *Appl. Phys. A* 83 (2006), 513-520.

Истраживање широког спектра античких предмета на бази Cu на Медитерану показује широку варијацију хемијског састава (легуре са ниским и високим садржајем Sn, оловне бронзе, као и легуре Cu и Fe). Хемијски састав матрикса обухвата различиту расподелу Cu и легирајућих елемената (Sn и Pb) у зависности од намене предмета. Код оловних бронзи садржај Pb креће се од 6-8 до око 27%. Садржај најзаступљенијег легирајућег Sn варира у различитим количинама од 0,5 до 31%. Иако садржај Sn генерално не прелази 8-10 %, знатно већа количина узрокује већу осетљивост на ломљење у току рада.<sup>9</sup> Студија анализе већег броја римских бронзаних налаза (северна Британија) показује најмању заступљеност Pb (већина узорака садржи <1 % Pb) које снижава тачку топљења Cu и формира течнију легуру погодну за израду великих или сложених одливака (нпр. статуе). Веће присуство Pb повезује се и са ниском ценом у односу на скупљи и ретки Sn. Цинк варира у вредностима од 5 до 25% (високи садржај везује се за рани римски период), а легура са више од 15% Zn (може се легирати и са мањим садржајем Pb) дефинише се као месинг.<sup>10</sup>

### 1.2.1 Римски бронзани новац

Ковани новац у Римском периоду најчешће је израђиван од строго контролисане легуре карактеристичне за одређене ковнице новца. Мала вредност и распрострањеност бакарних и бронзаних кованица који поред Cu и Sn садрже и мање количине других метала (Pb, Fe, As, и Ag) чини их значајним индикаторима за праћење стања и

[9] G. M. Ingo, T. de Caro, C. Riccucci *et al.*, „Large scale investigation of chemical composition...”, 513-520.

[10] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; D. Dungworth, „Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain”, 901-910.; G. M. Ingo, T. de Caro, C. Riccucci *et al.*, „Large scale investigation of chemical composition...”, 513-520.

развоја римске привреде. Према хемијском саставу бронзани новчићи у периоду од 235. п. н. е до 518. н. е., групишу се на бакарне и бронзане (Cu-Sn, Cu-Sn-Pb и Cu-Pb).<sup>11</sup>

Анализа новца упућује на квалитет/састав металног матрикса (нпр. ефикасност контроле квалитета, праћење варијација у садржају Sn), као и на порекло његове изворне или секундарне сировине (пре-топљене старе кованице и/или метални предмети). Промена садржаја племенитих метала (злато и сребро), али и варијације у маси, односно саставу других метала (Cu, Sn и Pb), указују на квалитет кованица који је у корелацији са доступношћу и контролом рудних извора, али и економским кризама (нпр. девалвација).<sup>12</sup> Студије су показале да се степен хемијске хетерогености повећавао од републиканског до царског периода. Републиканске новчиће углавном чине Cu и Cu-Sn легуре, док састав империјалних новчића чини фаворизована сложенија тројна легура Cu-Sn-Pb.<sup>13</sup> Истраживања царских месинганих новчића показују постепено смањење садржаја Zn све до раног III века н. е. када нестаје из састава као резултат економског, технолошког или неког другог узрока.<sup>14</sup> Преовлађујућа употреба, тј. циљано

додавање Pb током царског периода, у вези је са технолошким (побољшава флуидност снижавајући тачку топљења легуре), као и логистичко-економским разлозима (широка доступност и јефтина цена Pb), али и чињенице да су се налазишта Sn налазила на територијама где је римски утицај опадао.<sup>15</sup>

### 1.3 Граница оригиналне површине металног предмета

Фазе битисања археолошког предмета обухватају израду (формирани предмет), употребу, напуштање и археолошко откривање. Напуштање дефинишемо као догађај који одражава последњу директну или индиректну везу са човеком. Оно може бити добровољно (уништење или ритуални прилог итд.) или невољно (губитак предмета, изненадни упад непријатељских формација, пожар у насељу и сл.).<sup>16</sup>

Концепт оригиналне површине дефинише се као површина налаза у време напуштања, тј. нулта тачка археолошког контекста (стање пре почетка процеса корозије). Граница се често налази између материјала који су чинили и чине предмет (метални, минерални и органски слојеви, остаци земље). Оригиналне карактеристике предмета могу се дефинисати испод/у слојевима корозије до границе оригиналне површине. Слојеви корозије који се налазе испод оригиналног лимита препознатљиви су по томе што садрже унутрашње маркере металне подлоге (нпр.

[11] Caterina Canovaro, Irene Calliari, Michele Asolati *et al.*, „Characterization of bronze Roman coins of the fifth century called *nummi* through different analytical techniques”, *Appl. Phys. A* 113 (2013), 1019-1028; Elizaveta Demidova, *Archaeometallurgical characterisation of ancient Roman bronze coins* (master Thesis), 2016, Universidade de Évora, 3-71; Caterina De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age: A Multi-Analytical Approach”, *Heritage*, 7(1) (2024), 412-426.

[12] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati *et al.*, „Characterization of bronze Roman coins...”, 1019-1028; E. Demidova, *Archaeometallurgical characterisation of ancient Roman bronze coins* (master Thesis), 3-71.; C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426; K. Lönnqvist, *A metallurgical and chemical analysis of the procuratorial coinage of Roman Judaea*, *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 11, 1992, 13-34; Sabrina Pagano *et al.*, „Archaeometric Characterisation and Assessment of Conservation State of Coins: The Case-Study of a Selection of Antoniniani from the Hoard of Cumae (Campania Region, Southern Italy)”, *Heritage* 6 (2) (2023), 2038-2055.

[13] C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426.

[14] D. Dungworth, „Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain”, 901-910;

[15] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati *et al.*, „Characterization of bronze Roman coins...”, 1019-1028; E. Demidova, *Archaeometallurgical characterisation of ancient Roman bronze coins* (master Thesis), 3-71; C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426; K. Lönnqvist, „A metallurgical and chemical analysis of the procuratorial coinage of Roman Judaea...”, 13-34; S. Pagano *et al.*, „Archaeometric Characterisation and Assessment of Conservation State...”, 2038-2055.

[16] Luc Robbiola, *Caracterisation de l'alteration de bronzes archéologiques enfouis a partir d'un corpus d'objets de l'age du bronze. Mécanismes de corrosion. Matériaux* (Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 1990), 9-54; Luc Robbiola, Richard Portier, „A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system”, *Journal of Cultural Heritage*, 7 (1) (2006), 1-12.

одређене инклузије), а оне који се налазе изнад лимита по присуству спољашњих маркера, као што су минерали земљишта (нпр. зрна кварца). Оригинална граница не поклапа се увек са првобитном, јер се може *йомерити* током формирања корозионих структура различитих карактеристика (боја, тврдоћа, компактност, порозност, итд.). Више-струки аспекти (микроструктура матрикса, корозиони слојеви и др.) утичу да је граница матрикса замагљена или заувек изгубљена услед озбиљних корозионих процеса, односно високе минерализације.<sup>17</sup>

#### 1.4 Корозија бронзаних налаза у земљишту

Површина бронзе након ископавања варира од танких и глатких до дебљих хетерогених структура. У зависности од релативних концентрација Cu и Sn, легуре могу подлећи делегирању, односно преференцијалној корозији Cu (селективно растварање Cu, декупрификација) или Sn (селективно растварање Sn, дестанификација).<sup>18</sup> Корозиони слој може достићи дебљину већу од 100  $\mu\text{m}$  са различитим и непредвидивим композицијама.<sup>19</sup>

[17] J. Van der Stok-Nienhuis, (2017). *Artefact biography 2.0: the information value of corroded...*, 48-60; L. Robbiola, *Caracterisation de l'alteration de bronzes archeologiques enfouis...*, 9-54.; Delphine Neff et al., „Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35 (8-9) (2004), 739-745.

[18] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; Bradley A. Rodgers, *The Archaeologist's Manual for Conservation, A Guide to Non-Toxic, Minimal Intervention Artifact Stabilization* (New York: Springer US, 2004), 69-137; J. M. Cronyn, *The Elements of Archaeological Conservation*, Taylor and Francis e-Library, 2004, 17-42, 58-95, 160-238; Дејан Полети, *Ојшња хемија II, Хемија елемената* (Београд: Технолошко-металуршки факултет, 2000) 291-302; Сузана Полић Радовановић, Славица Ристић, Боре Јегдић, Зоран Николић, *Мејодолошки и технички аспекти примене нових техника у заштити културне баштине* (Београд: Институт Гоша, Централни институт за конзервацију, 2010), 205-207.

[19] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati et al., „Characterization of bronze Roman coins...”, 1019-1028; Ewa Pańczyk et al., „The origin and chronology of medieval silver coins based on the analysis of chemical composition”, *Nukleonika*, 60 (3) (2015), 657-663.

На типове корозије утичу редокс процеси, дејство кисело-базних реакција (токови влаге утичу на транспорт јона кроз хидролизу и јонску размену), као и локална контаминација (дифузија, сегрегација, таложење, рекристализације итд.). Корозионе производе у различитим фазама чине оксиди и сулфиди настали у периоду коришћења (примарна патина), затим халогениди, оксиди, карбонати, сулфати, фосфати и др. настали у завршном периоду употребе (тј. пре напуштања) и првој фази периода археолошког контекста (секундарна патина).<sup>20</sup>

Анализом бронзанодопског налаза (4-14 % Sn) идентификована је равномерна, пасивна корозиона структура чија је дебљина између 10 и 100  $\mu\text{m}$ . Друга испитивања показала су просечне стопе корозије (без узимања у обзир локалне корозије) углавном између 0,1 и 3 mm по миленијуму. Процес периодичне корозије уочен је на појединим античким предметима (90% Cu и 10% Sn) и то приближно 75 најзначајнијих слојева куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и малахита ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ). Према истраживањима прави узрок овог феномена лежи у механизмима интердифузије металних јона легуре и минералних соли растворених у околном електролиту. Присутно је таложење мање или више нерастворљивих једињења као што су куприт, малахит, бакар трихидрохлориди (атакамит -  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  и паратакамит -  $\text{Cu}_3(\text{Cu,Zn})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ) и оксид калаја.<sup>21</sup>

Корозионе структуре могу коегзистирати неколико деценија до настанка квазистационарног стања. Физичко-хемијске промене или промена околине (археолошка ископавања) утичу на реактивацију корозионих процеса који могу бити локализовани,

[20] Yeghis Keheyan, Giancarlo Lanterna, „Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers in Ancient Bronze Artefacts of Urartian Period by Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive Spectrometry, and Optical Microscopy”. *Heritage*, 4(3) (2021), 2526-2543; David Daniel, *Matériaux: Analogues Archéologiques et Corrosion* (Paris, France: Collection Science et Techniques, BIO Intelligence Service, 2002), 1-75.

[21] D. David, *Matériaux: Analogues Archéologiques et Corrosion*, 1-75.

са периодичним структурама Cu(I) и Cu(II) једињења, али и интензивни са крајњим исходом у виду минерализације.<sup>22</sup> Унутрашњи слој, непосредно уз металну површину, обично чине бакар (I) једињења, већином црвени куприт (како се величина кристала повећава боја се мења од жуте, преко наранџасте и црвене до пурпурне и тамне). Бакар (I) хлорид нантоцит (CuCl) прате хлоридни јони из околне средине. Преко унутрашњег налази се спољашњи слој зелених или плавих бакар (II) једињења, која чине једна или више бакар (II) соли. Доминантни корозиони продукти су куприт и малахит. Оригинална површина/форма предмета може бити очувана у слоју куприта испод спољашњег слоја бакар (II) једињења.<sup>23</sup>

Низ истраживања открива висок садржај Sn у корозионим слојевима (изоморфна промена која чува оригиналну структуру предмета). У општем случају једнофазних Cu-Sn легура (<7-12 % Sn), пасивни слојеви се могу описати двослојном корозионом структуром (најчешће реда дебљине од неколико десетина  $\mu\text{m}$ ): најудаљенији слој, који се одликује високим односом Sn/Cu и присуством елемената из околне средине (O, Al, Si, P, Cl, Ca и Fe), као и уз матрикс често невидљиви унутрашњи слој (нижи однос Sn/Cu, присуство кисеоника). Процес формирања ове структуре приписује се унутрашњој оксидацији Sn уз селективно растварање Cu. На раст патине (кинетику корозије) утиче катјонска миграција Cu из легуре на спољашњу корозиону површину.<sup>24</sup>

[22] D. David, *Matériaux: Analogues Archéologiques et Corrosion*, 1-75.

[23] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; С. Полић Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, *Мејодолошки и технички...*, 205-207.

[24] D. David, *Matériaux: Analogues Archéologiques et Corrosion*, 1-75; Luc Robbiola and Loïc-Pierre Hurtel, *Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze - The Example of Two Roman Half-length Portraits*, METAL 95: International conference on metals conservation, Sep 1995, Semur-en-Auxois, France, 109-117.

Заштитна патина углавном се формира у хомогеним и не превише агресивним природним срединама (низак садржај хлоридних, нитратних и сулфатних анјона, одсуство комплексних хемијских агенаса, pH 3,5 – 9,5) уз очување изворне површинске границе у време напуштања предмета (*оџисци* израде и употребе). На растварање Cu у спољашњем слоју (испод првобитне границе) и обогаћивање корозионих слојева једињењима Sn у највећој мери утиче веома висока стабилност калај (IV) оксихидроксида у односу на оксидована једињења Cu и легирајућих елемената (Pb или Zn).<sup>25</sup> Површина предмета може бити прекривена дебљим слојем калај оксида црне боје, док се код предмета са већим садржајем Sn може формирати танки слој калај оксида сребрнкасте боје. Изузетно лепе, компактне патине настају селективним (и спорим) растварањем Cu и конверзијом Sn у каситерит (SnO<sub>2</sub>) и друге оксиде Sn.<sup>26</sup>

Заштитне патине настале у кратком временском периоду углавном подлежу променама и на својој површини и/или у делу са обе стране оригиналне границе. Први случај подразумева површинско таложење једињења које чине спољашњи и јони раствореног Cu, а типичан је за окружење које не дозвољава лако растварање (испирање) јона Cu у корозивној средини (нпр. слабо дренирано земљиште, гробови...). Истраживања праисторијског налаза (низак садржај Sn) показују слојеве једињења Cu зелене (бакар хидрокси хлорид) и црвене боје (оксид Cu) присутних испод оригиналне површине, обележене границом оксида Sn

[25] Luc Robbiola, *Les patines naturelles des bronzes-quelques développements majeurs. La conservation restauration des métaux archéologiques: des premiers soins à la conservation durable*, Direction de l'Archéologie du Service public de Wallonie et la DGO4; Fédération des Archéologues de Wallonie et de Bruxelles (FAW); CREA-Patrimoine (Université libre de Bruxelles), May 2014, Bruxelles, Belgique, 45-50.

[26] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; С. Полић Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, *Мејодолошки и технички...*, 205-207.

који се таложује *in situ*. Други пример обухвата одвајање пасивних слојева, изазивајући пуцање и померање фрагмената овог слоја под дејством формираних једињења  $\text{Cu}$  унутар пукотина. Могуће је и да граница првобитне површине буде померена али и препознатљива. Даљи развој овог процеса може обухватити случајеве унутрашње промене на међуфази здрава легура/корозија који индукују морфологије напада на границе зрна са понекад интергрануларном корозијом.<sup>27</sup>

Дивља или деструктивна патина настаје најчешће у агресивном окружењу као резултат развијених корозионих процеса који урушавају оригиналну границу предмета у систему легура/патина/окружење. Транспорт анјонских врста (кисеоник, хидрокси или хлоридни анјони) присутних у електролиту (активни сегмент земљишта) утиче на појаву изразите корозије/деградације легуре које одликују локализовани напади (нпр. јамице) или општа корозија. Корозиону структуру чини површински слој зелених, бакарних једињења, слој бакарног оксида (често фрагментован), а затим уз метални матрикс унутрашњи декуприран слој често обогаћен хлоридима. Код локализованог напада (нпр. тачкасте промене) крајњи спољашњи слој може садржати фрагменте старе *зашићене* патине. Купритни слој делује као селективна мембрана која омогућава дифузију и обогаћивање хлоридних јона у унутрашњој зони, односно преосталој површини матрикса узрокујући стварање активне зоне корозије. Брза корозиона кинетика узрокује просторно ширење које се може одвијати све до потпуне трансформације легуре.<sup>28</sup> Акумулација хлоридних јона представља аутокаталитичку реакцију која олакшава

оксидацију  $\text{Cu}$ , што доводи до формирања куприта и хлорида бакра.<sup>29</sup> Таложене нантокита (*ушићене* корозија) може изазвати проблеме у постархеолошком контексту (*болесне* бронзе).<sup>30</sup>

## 2. Узорци и методе

### 2.1 Одабрани бронзани археолошки налази

Селекција узорака из збирке од укупно 200 доступних налаза са више локалитета извршена је на основу визуелне (и последично хемијске) разноврсности површинске микроструктуре, корозионих продуката и стања налаза. Посебна пажња посвећена је могућем присуству хлоридних једињења одговорних за појаву активне корозије.

За даље анализе одабрано је 27 репрезентативних бронзаних налаза различитих по функцији (утилитарни и украсни предмети, новац) и форми. Два налаза потичу са праисторијских локалитета на подручју Чачка (део су *Сјалне јосјавке* музеја у Чачку) (Слика 1), 17 налаза (новчићи – Слика 2, утилитарни предмети – Слика 3) потиче са недавно истраженог античког локалитета *Дворишће* музеја у Чачку (археолошка ископавања '23), као и 8 налаза са античког локалитета у Београду (*Рајићева улица*) (2004, 2006. и 2008 – Сlike 1, 4).<sup>31</sup>

У збирци одабраних узорака три су били предмет конзерваторског третмана пре неколико година (дршка ножа) и пре неколико деценија (тугул, нож). Подаци о извршеним третманима/саставу заштитних превлака, који су од изузетног значаја за боље сагледавање резултата анализа, али и дугорочног стања предмета након третмана, нажалост нису доступни. Остали

[27] L. Robbiola, *Les patines naturelles des bronzes—quelques développements majeurs...*, 45-50.

[28] L. Robbiola, *Les patines naturelles des bronzes—quelques développements majeurs...*, 45-50.

[29] G. M. Ingo, T. de Caro, C. Ricucci *et al.*, „Large scale investigation of chemical composition...”, 513-520.

[30] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72.

[31] Археолошки налази са античких локалитета нису објављени.

узорци нису претходно били подвргнути конзерваторским третманима.

## 2.2 Методе

### *Посљубајак њријреме археолошких налаза за анализе*

Конзервирани налази (Слика 1) анализирани су без препаративних поступака с обзиром да су заштићени одговарајућим органским медијумом који се није могао уклањати (два налаза су део *Сћалне њосћавке* музеја у Чачку).

Код недавно откривених налаза из *Дворишћа музеја* (Слике 2 и 3) вршена су пажљива прелиминарна чишћења како би се уклониле површинске нечистоће (остаци околног земљишта) тампонирањем (дестилована вода) и пажљиво механички помоћу скалпела. Након уклањања површинске контаминације налази су краткотрајно испирани у дестилованој води и етанолу, а затим одлагани да се суше на собној температури.

Налази из *Рајићеве улице* (Слика 4) су након археолошких ископавања и теренског чишћења (делимично уклањање земље) одложени у депо без конзерваторског третмана. Фрагилна структура (одвајају се делови, делимична или потпуна минерализација) утицала је на директну анализу без препаративног чишћења.

### *Ојћичка исјићивања*

Оптичка испитивања су вршена макроскопским испитивањима узорака, уз употребу лупа различитог увећања и на оптичком лабораторијском микроскопу *Carl Zeiss type (Jena)*.

### *SEM-EDS анализа*

Карактеризација површинских бронзаних корозионих продуката (морфологија и

хемијски састав) вршена је помоћу методе скенирајуће електронске микроскопије са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS – *scanning electron microscopy – energy dispersive spectrometry*), на прецизно одабраној тачки или пољу на узорку од интереса за анализу. Анализе су рађене на Универзитету у Београду – Рударско-геолошком факултету (Департман за минералогiju, кристалографију, петрологију и геохемију) на SEM-у типа JEOL JSM-6610LV. Снимци приказани у раду добијени су помоћу детектора за секундарне електроне (*secondary electron – SE*) и повратно-спрегнуте електроне (*back scattered electron – BSE*). Као извор електрона коришћено је волфрамско влакно. Узорци нису били прекривани угљеником или златом јер је реч о електропроводљивим металним предметима, тако да додатни третмани припреме нису били потребни, осим код узорка 845/08 код кога је коришћен корозиони прах за анализу (вршено је напаравање узорка слојем угљеника). Површинска морфологија код дела налаза утицала је на проблеме са електропроводљивошћу те тако и на квалитет резултата анализе. Семи-квантитативне хемијске анализе урађене су на енергетско-дисперзивном спектрометру типа *Xplore 30 by Oxford Instruments*, повезаним са програмом *AZtec 6.0 SP2 by Oxford Instruments*. Хемијске анализе су рађене у тачки или у одабраном пољу. Квантификација елемената рађена је помоћу унутрашњих стандарда и притом је вршена нормализација на 100%. Граница детекције садржаја анализираних елемената је око 0,1 мас%. Садржај лаких елемената није мерен зато што овом методом не могу бити детектовани елементи са редним бројем 1-5.

Слика 1: Конзервирани бронзани предмети  
(фото: М. Бојовић)



**тугул - бб**  
*Ошљевац - Турица (1989)*  
средње бронзано доба



**нож - бб**  
*Дубац - Јанчићи (1984/1985)*  
средње бронзано доба



**дршка ножа - 398/04**  
*Рајићева (Београд) (2004)*  
(II-IV)

Слика 2: Бронзани новчићи након прелиминарног чишћења (*Дворишће музеја '23*, I-V век)  
(фото: М. Бојовић)



13/23



22/23



78/23



81/23



84/23



104A/23



105/23

Слика 3: Бронзани налази након прелиминарног чишћења  
(*Дворишће музеја '23*, Чачак I-V век)  
(фото: М. Бојовић)



**9/23**  
ламела (плочасти оклоп)



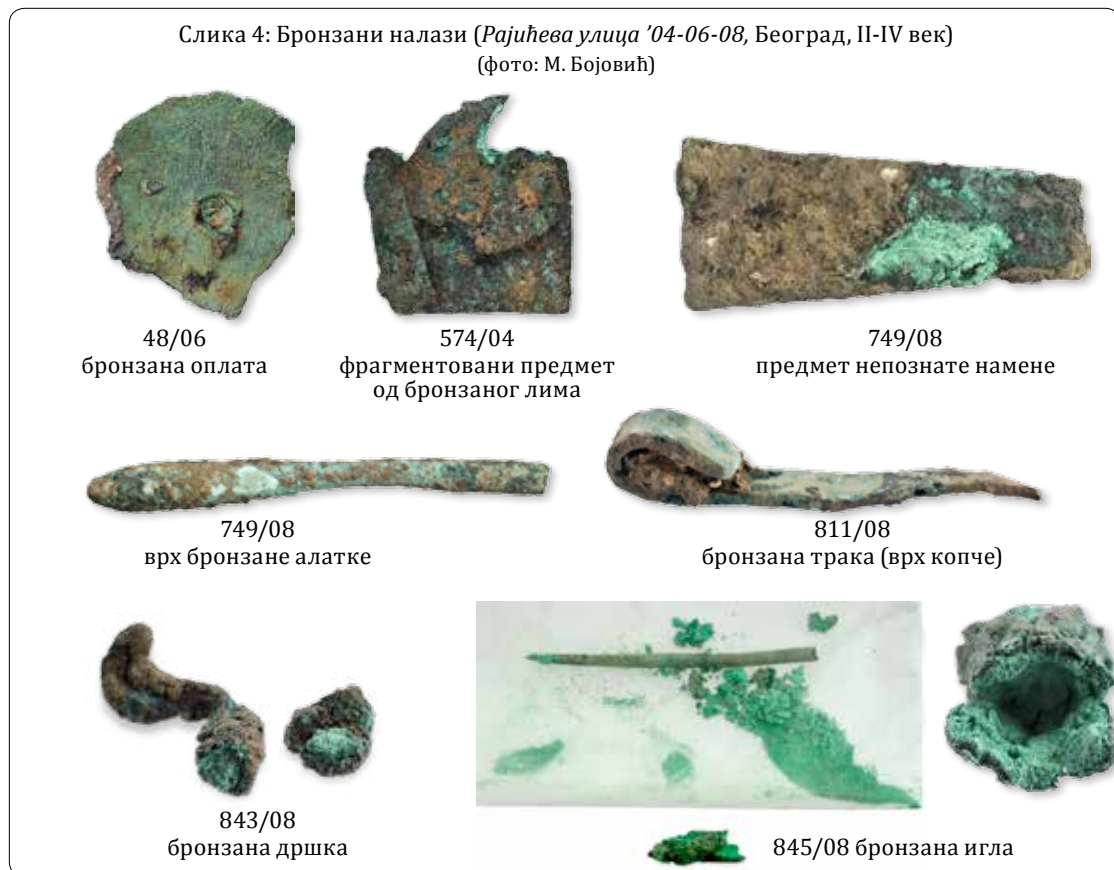
**25/23**  
обод бронзане посуде



**26/23**  
бронзана апликација



Слика 4: Бронзани налази (Рајићева улица '04-06-08, Београд, II-IV век)  
(фото: М. Бојовић)



### 3. Резултати и дискусија

Резултати анализа (фотографије одабраних области за EDS анализе, EDS мапирање елемената, BSE снимци и EDS спектри (sp)) биће приказани за две групе бронзаних узорка: конзервирани предмети (тутул, нож и дршка ножа) и неконзервирани налази (новчићи, као и група употребних и украсних налаза).

#### Конзервирани предмети

Резултати анализа обухватају групу конзервираних предмета (тутул бб, нож бб и дршка ножа Ц 398/04) (Слика 1). Део резултата за одабрани налаз (тутул бб) налазе се хронолошки на сликама 1-3, као и у Табели 1 у прилогу. Хемијска анализа узорака вршена је на одабраним површинама, а обухватила је неравномерне тамне и зеленкасте нијансе. Код тутула је приметно присуство естетски и визуелно занимљивих и ретких, тамноплавих једињења (прилог: Слика 1). Код сва три предмета видљива је транспарентна заштитна превлака, вероватно у виду лака паралоида Б 72, мање вероватно да је у питању парафин који се пре више деценија користио у конзервацији метала (тутул, нож). Нису приметне видљиве промене на заштитној превлаци (старење материјала и сл.), као ни накнадни корозиони процеси.

Макроскопски и визуелни преглед предмета показује сачувану и стабилизовану, слојевиту и естетски прихватљиву патину различитих боја (различите нијансе зелене, тамне, смеђе и тамноплаве). Ранијим пажљивим механичким третманима добијена је уравнотежена и хомогена површинска морфологија. Посебно визуелно допадљива патина сачувана је код дршке ножа (Слика 1), док је код тутула, иако неравномерна, присутна и ретка, тамноплава патина (прилог: Слика 1).

Површински заштитни филм уз морфологију узорака значајно је утицао на квалитет резултата SEM-EDS анализе. С обзиром на то да није било могуће применити неку од

техника припреме узорка (уклањање старог заштитног филма, полирање и напаравање узорка и сл.), органски транспарентни филм је утицао на проблеме са електропроводљивошћу (*the charging effect*) који узрокују дисторзију и неадекватан контраст на снимцима. Повећано присуство угљеника и кисеоника потврђује присуство органског филма што делимично *маскира* резултате анализа.

Мапирање одабраних површинских делова, као и анализа већине испитиваних тачака, показује значајно присуство угљеника и кисеоника. Ови елементи делом потичу из структуре заштитног филма, али и из корозионе структуре код које је  $\text{Cu}$  очекивано најзаступљенији елемент, често уз значајно присуство  $\text{Sn}$  (Слика 5). Присуство кисеоника у већем проценту, а у комбинацији са  $\text{Cu}$ , може указати на тамни оксид  $\text{Cu}$  (нпр. куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), док угљеник у комбинацији са  $\text{Cu}$  и кисеоником упућује на карбонате (нпр. зеленог малахита  $(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)$  и плавог азурита  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ).<sup>32</sup>

Концентрације  $\text{Cu}$  и  $\text{Sn}$  су променљиве, а често и обрнуто пропорционалне. Садржај  $\text{Sn}$  код тутула и ножа прати тамније зелене нијансе. Код плавичастих нијанси  $\text{Sn}$  је присутан у траговима. Често присуство калај (IV) оксида објашњава се селективним растварањем  $\text{Cu}$  који узрокује површинско повећање концентрације  $\text{Sn}$  (стабилан слој који најчешће псевдоморфно задржава оригиналну морфологију предмета). Спектри са знатно већим процентом  $\text{Sn}$  на површини матрикса често указују на линеарне инклузије на бази  $\text{SnO}_2$  које вероватно потичу од процеса таложења у интергрануларним шупљинама оксидованог  $\text{Sn}$  из легуре.<sup>33</sup> Равномерна компактна

[32] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; L. Robbiola, *Caracterisation de l'alteration de bronzes archeologiques enfouis...*, 9-54; С. Полић Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, *Меџоголошки и технички...*, 205-207.

[33] Y. Keheyan, G. Lanterna, „Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers...”, 2526-2543; Gabriel Maria Ingo, Cristina Riccucci, Giuseppe Guida, Monica Albini, Chiara Giuliani, Gabriella Di Carlo, „Rebuilding of the Burial Environment from the Chemical

патина, углачаног изгледа (плава, зелена до тамнозелена, тамносива до црна) може се формирати на бронзи са већим садржајем Sn. Компактна патина формира се селективним (и спорим) растварањем Cu и конверзијом Sn у каситерит и друге оксиде Sn.<sup>34</sup>

Код бронзаног тутула на првој испитиваној површини на пар тачака присутан је и арсен у нешто већој концентрацији од 2,6 mas% (sp 17), што се може повезати са арсенском бронзом, карактеристичном за бронзано доба као датирани период испитиваног предмета (прилог: Слика 3, Табела 1).<sup>35</sup> Арсен може бити присутан и у инклузијама које потичу из сировинских руда.<sup>36</sup>

Код бронзане дршке ножа (антички период) приметно је и значајно присуство Pb (Слика 5) са максималном вредношћу од 24 mas% (sp 5), што упућује на већи садржај Pb у матриксу (нпр. оловна бронза). Овакав површински састав може условити и присуство веће концентрације олово карбоната (PbCO<sub>3</sub> церузита) у горњим корозионим слојевима. Присуство Pb (IV) једињења често је повезано и са уобичајеном употребом јефтине оловне бронзе за производњу новчића и других предмета у античком периоду. Оскудна растворљивост олова у бакуру на собној температури обрнуто сразмерно доводи до формирања малих оловних агрегата насумично расутих у бакарној матрици, који су првенствено минерализовани (галванска спрега) и који учествују у формирању патине као функције ањона из околног окружења.<sup>37</sup> Уколико је садржај Pb

већи од неколико процената у легури, оловна језгра/острва могу да замаскирају површинску анализу матрикса.<sup>38</sup> Интересантно је приметити да у овом случају повећано присуство Sn прати и повећано присуство Pb и то на површинама тамнозелене боје. Студија је показала да корозиони слојеви богати Sn прате и значајно присуство Pb, а такође виши односи Pb и Sn могу бити повезани и са дебљим слојевима корозије.<sup>39</sup>

Занемарљиво је присуство хлорида (Слика 6), што потврђује и чињеница да су предмети из *Сћалне йосћавке* чачанског Народног музеја остали дугорочно стабилни у врло променљивим условима. Повећани садржај хлорида очекивано је приметан на светлозеленим нијансама код тутула (sp 14, 9,1 mas%) (прилог: Сlike 1-3, Табела 1), као и дршке ножа (sp 1, 1,9 mas%). Акумулација хлорида на овим деловима најпре се може повезати са слојевима или локалним корозионим ћелијама бакар (I) хлорида (CuCl, нантокит) који се везује за цикличну корозију. Нантокит (мек, сиве до зелене боје) може се формирати одмах уз металну површину, испод или унутар слоја куприта.<sup>40</sup>

Егзогени елементи присутни су у траговима (трансформисани медијум). Приметно је једино нешто веће присуство фосфора (sp 3-5, max 2,8 mas%) на делу дршке ножа.

Biography of Archeological Copper-Based Artifacts", *ACS Omega* 4 (6) (2019), 11103-11111.

[34] С. Полић Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, *Мејодолошки и шехнички...*, 205-207.

[35] Omid Oudbashi, Reza Naseri, Mehrdad Malekzadeh, „Technical studies on the bronze age metal artefacts from the graveyard of Deh Dumen, South-Western Iran (Third Millennium BC)”, *Archaeometry*, 58(6) (2016), 947-65.

[36] J. Van der Stok-Nienhuis (2017). *Artefact biography 2.0: the information value of corroded...*, 48-60.

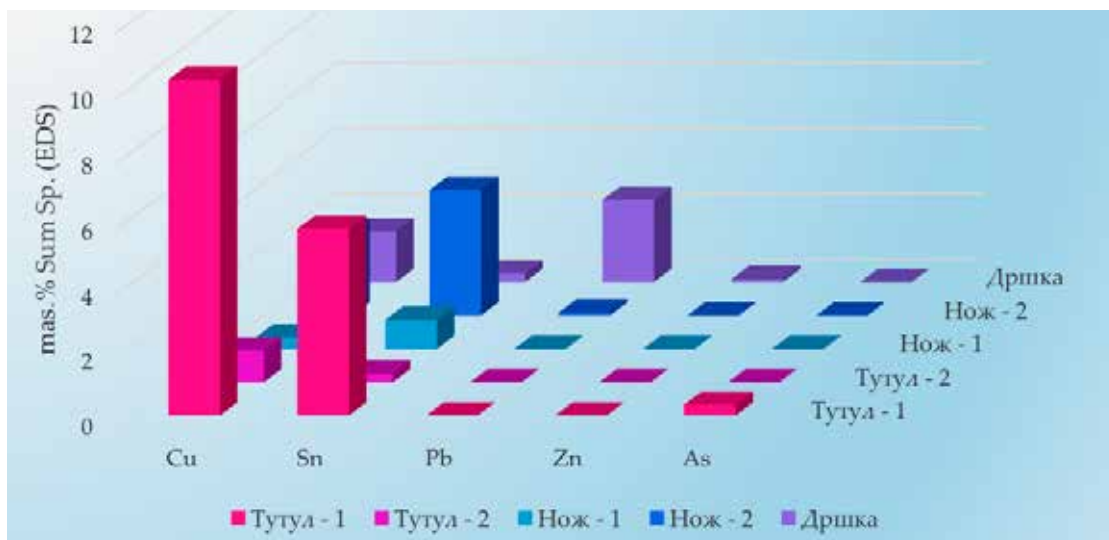
[37] G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Guida, M. Albini, C. Giuliani, G. Di Carlo, „Rebuilding...”, 11103-11111; Marc Aucouturier *et al.*, „Intentional

patina of metal archaeological artefacts: Non-destructive investigation of Egyptian and Roman museum treasures”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(5) (2010), 314-321.

[38] D. Dungworth, „Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain”, 901-910; G. M. Ingo, T. de Caro, C. Riccucci *et al.*, „Large scale investigation of chemical composition...”, 513-520.

[39] Elin Figueiredo *et al.*, Corrosion of bronze alloy with some lead content: Implications in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from “Fraga dos Corvos” (North Portugal), METAL07 (ICOM-CC) Proceedings, Amsterdam 1, (2008), 61-66.

[40] Selwyn, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; С. Полић Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, *Мејодолошки и шехнички...*, 205-207; Colloque International Sur Les Bronzes Antiques 2015: Los Angeles, Calif.), Ambra Spinelli, and Issuing Body The J. Paul Getty Museum and Getty Conservation Institute. *Artistry in bronze: the Greeks and their legacy: XIX International congress on ancient bronzes*. edited by Daehner, Jensitor, and Lapatin, Kenneth D. S. Istor [Los Angeles: The J. Paul Getty Museum and Getty Conservation Institute, 2017.



Слика 5: Површинска расподела садржаја метала (mas% Sum Sp. (сумарни EDS спектар)) (конзервирани предмети)



Слика 6: Површинска расподела садржаја хлорида (mas% Sum Sp.) (конзервирани предмети)

### Неконзервирани налази

#### *Бронзани новчићи (Двориште музеја '23)*

Резултати анализа обухватају групу бронзаних новчића (Ц 13, 22, 78, 81, 84, 104А и 105). Детаљни резултати одабраног новчића (Ц 104 А/23) налазе се хронолошки на сликама 4-6, као и у Табели 2 у прилогу.

Након благог чишћења површинских остатака земље, макроскопском и визуелном анализом констатујемо делимичну идентификацију рељефних делова у корозионој структури (ликови, легенде и симболи ретко су и спорадично читљиви). Површина новчића 81 (Слика 2) показује знатну читљивост и присуство кохерентне патине.

Оптичка испитивања имала су за циљ да се открију нумизматички подаци и детаљи, видљиви делови матрикса, али и да се утврди стање новчића. Константована су механичка оштећења узрокована употребним и археолошким контекстом (губитак рељефних детаља и евентуалних површинских превлака). Нијансе зелене, тамне и смеђе боје доминирају на површинским структурама насталим у условима микро окружења у земљишту. Корозиона морфологија је углавном неравномерне, али визуелно уједначене дебљине, није примећено веће присуство хетерогеније (*дивље*) патине, као и значајније дејство активне корозије током и након археолошког контекста. Приликом тест чишћења константована је могућност присуства сребрне превлаке или матрикса код новчића 104 А и 105.

Римски бронзани новчићи показују широку хемијску лепезу која се приписује променљивим производним техникама, великом броју ковница и периодима девалвације валуте унутар Римског царства. Поред металургије базне бронзе (Cu, Sn), за израду кованог новца често су коришћени и Ag, Pb и Zn. Сребрни премази често су примењивани да би се повећала привидна вредност новчића.<sup>41</sup>

SEM-EDS анализа испитиваних новчића показује хетерогену варијацију Cu, Sn и Pb као главних елемената матрикса (Слика 7), али и корозионих продуката. Већина благо очишћених површинских слојева садржи и *заостали* трансформисани медијум са присутним егзогеним елементима (C, O, Fe, P, Ca, Si, Al). Често присутан Zn у легурама бакра није детектован ни у траговима. Иначе, римски царски новац у периоду од I до III в. н. е. садржи Zn, док је приметно његово одсуство у V в. н. е. Одсуство Zn у нашем случају може прелиминарно потврдити датовање

[41] T. G. Fawcett *et al.*, „Non-destructive evaluation of Roman coin patinas from the 3rd and 4th century”, *Powder Diffraction*, 33(2) (2018), 88-97.

новчића у каснији антички период, иако се ова чињеница једино може потврдити и анализом матрикса.<sup>42</sup>

Нешто већа концентрација Sn (до 3,9 mas% Sum Sp.) код два узорка (81 и 84) указује на површинско обогаћивање (max Sn/Cu код новчића 81 износи 0,15, док код новчића 84 износи 0,28). Може се запазити да зелене нијансе код новчића 84 прати и повећани садржај Sn.

Реакција Sn са кисеоником доводи до стварања SnO<sub>2</sub> (касистерит), који хидратацијом може да формира калајну киселину. Сходно томе, рано формиран куприт (настаје електрохемијским процесом и сматра се јонском проводном мембраном), растворљивији од калајног оксида, има тенденцију да се троши и мигрира у околину. Дакле, површинска акумулација Sn може се објаснити унутрашњом оксидацијом Sn праћеном селективним растварањем Cu (процес обогаћивања и исцрпљивања Sn и Cu). Формирање слоја SnO<sub>2</sub> слоја повезано је и са покретљивошћу Cu (I) и Cu (II) јона у околном окружењу и стабилношћу SnO<sub>2</sub> у широком опсегу pH вредности.<sup>43</sup> Садржај Sn у металном матриксу може се, према неким истраживањима, употребити за класификацију кованица у односу на западну (>5 % Sn) и источну производњу (<5 % Sn).<sup>44</sup> Током економских криза, Римљани су користили калајсану облогу уместо посребрења што такође може бити извор Sn.<sup>45</sup>

Поменути новчиће (81 и 84) прати и општи високи садржај Pb (до 17 mas% Sum

[42] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati *et al.*, „Characterization of bronze Roman coins...”, 1019-1028.

[43] C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426; G.M. Ingo, Tilde De Caro, Cristina Riccucci *et al.*, „Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys”, *Appl. Phys. A* 83 (4) (2006), 581-588; Melania Di Fazio, Anna Candida Felici, Fiorenzo Catalli *et al.*, „Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B.C.)”, *Sci Rep* 9 (2019), 12668.

[44] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati *et al.*, „Characterization of bronze Roman coins...”, 1019-1028.

[45] C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426.

Sp.), као и поједине тачке са израженим садржајем (до 69 mas% Pb) који је присутан и код пар тачака код новчића 22. Однос Pb/Cu креће се од 0,22 до 4,91 (81), док се вредности код новчића 84 крећу од 0,1 до 8,5. Ове микро области могу да укажу на Cu-Pb јефтине легуре коју су Римљани често користили за производњу новчића.<sup>46</sup> Повећано присуство Pb код новчића 81 и 84 прати и нешто веће присуство Sn. Ови елементи заступљени су на тамном, компактном слоју код налаза 81, док код налаза 84 прате светлозелени слој.

Мале количине Pb (2-10 mas%) додају се ради побољшања флуидности бронзе и снижавања тачке топљења, посебно код ливених предмета. С обиром да Pb и Cu не формирају хомогену легуру, Pb тежи да формира површинске глобуле значајних димензија посебно код споре стопе хлађења.<sup>47</sup> Површински садржај Pb и Sn повезује се са преференцијалном миграцијом Pb ка површини, као и са унутрашњом оксидацијом Pb и Sn, праћено селективним растварањем Cu. Често се примећују пукотине и селективна корозија оловних острва, која се протежу дубоко у предмету. У нашем случају, површински садржај Pb на поменутих новчићима најпре упућује на оловне карбонате (церузит – PbCO<sub>3</sub> и хидроцерузит – Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>).<sup>48</sup>

Гвожђе је присутно у значајнијем проценту код свих новчића (осим код 84, 104 А), а посебно на компактној и естетски прихватљивој патини новчића 81 (Слика 7). Најпре је егзогеног порекла (земљиште), а мање

вероватно да потиче из руде или коришћене легуре Cu-Sn-Pb-Fe за ковање новца.<sup>49</sup>

Иако су археолози због присутних зелених корозионих продуката новчиће 104 А и 105 идентификовали као бронзане, *шесџ* чишћење је отворило могућност присуства сребрне превлаке или сребрног матрикса. SEM-EDS анализа је очекивано показала повећано присуство Ag (до 83 mas%), посебно на откривеним сребрнкастим деловима матрикса 105 (sp 134, 135). Већи проценат Ag присутан је и код новчића 104 А (до 67 mas%) на тамним деловима (sp 127, 128) (прилог: слике 4-6, Табела 2). Прилично равномерно присуство кисеоника на површинама ових новчића сугерише на оксид бакра (примарни куприт и површински тенорит као примарна корозиона једињења Ag-Cu легура). Код неких спектара на новчићу 104А хлориди су присутни у значајнијим концентрацијама што може указати на AgCl (кераргирит), док нешто значајније присуство сумпора од 1,7 mas% (sp 138) код новчића 105 може указати на присуство Ag<sub>2</sub>S (акантит).<sup>50</sup>

Хлориди су присутни на површини већине новчића (13, 22, 78 и 104 А) (сл. 8). Повишена концентрација приметна је код новчића 104 А, а посебно код новчића 78 (max 14, 5 mas%). Хлоридна једињења (светлозелене боје, порозније, односно мекше структуре) најпре се могу повезати са слојевима или локализованим корозионим ћелијама које садрже добро познато зеленкасто једињење бакар хлорида (CuCl).<sup>51</sup> Хлоридни јони *најча*ју Cu у његовим једињењима оксида или карбоната

[46] C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426; G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Guida, M. Albini, C. Giuliani, G. Di Carlo, „Rebuilding...”, 11103-11111.

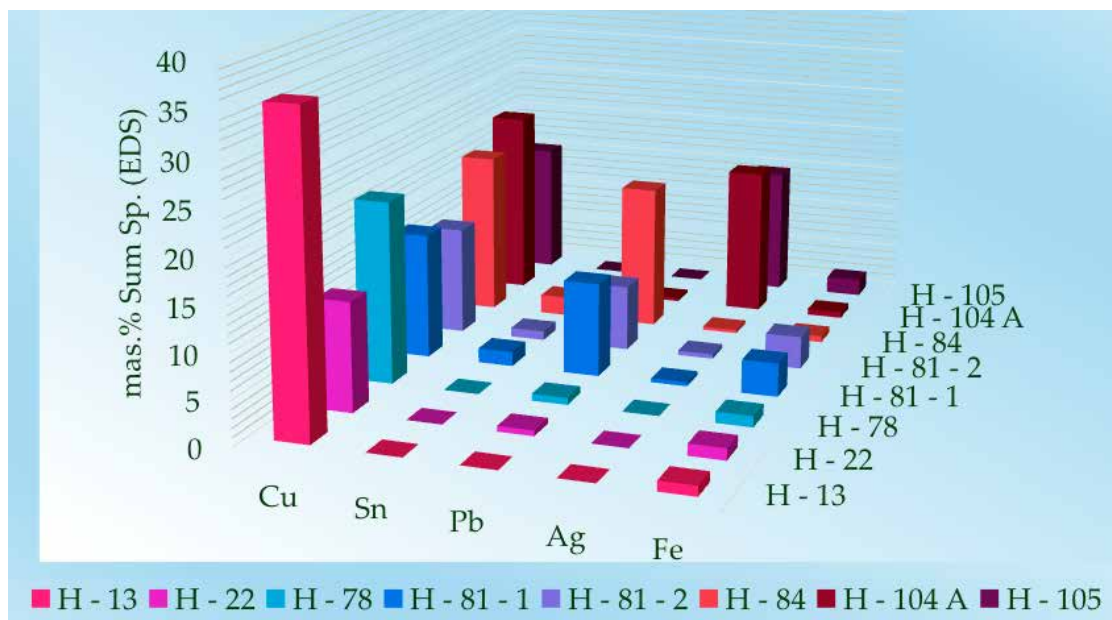
[47] Simona Scrivano *et al.*, „An approach to the metallic composition of the Carthage mint coins from the tetrarchic hoard of Tomares (CA. 312 CE)”, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 44 (2022), 103509; Francesca Di Turo, Fulvio Coletti, Caterina De Vito, „Investigations on alloy-burial environment interaction of archaeological bronze coins”, *Microchem. J.*, 157 (2020) 104882.

[48] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati *et al.*, „Characterization of bronze Roman coins...”, 1019-1028; C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426; G.M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci *et al.*, „Uncommon corrosion phenomena...”, 581-588.

[49] C. De Vito *et al.*, „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age...”, 412-426; G.M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci *et al.*, „Uncommon corrosion phenomena...”, 581-588.

[50] Giovanna Marussi *et al.*, „A Multi-Analytical Approach on Silver-Copper Coins of the Roman Empire to Elucidate the Economy of the 3rd Century A.D.”, *Molecules*, 27 (20) (2022), 6903, 1-13.

[51] L. Selwyn, *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional...*, 51-72; С. Полић Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, *Металолошки и шехнички...*, 205-207.



Слика 7: Површинска расподела садржаја метала (mas% Sum Sp.) на испитиваним новчићима

везујући га у хлорид бакра који утиче на раслојавање површине новчића.<sup>52</sup>

SEM-EDS анализа пружила је податке о површинској микроструктури и хемијском саставу корозионих продуката, а индиректно и саставу матрикса. Мапирање одабраних површинских делова, као и анализа већине испитиваних тачака, показује селективно присуство слојевитих корозионих продуката/патине који у највећој мери чине азурит ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), малахит ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и каситерит ( $\text{SnO}_2$ ). Тамне и зелене нијансе одражавају присуство различитих минералних фаза чије формирање зависи од хемијског састава матрикса, али и природе тла или седимената са којима су новчићи били у интеракцији око две хиљаде година.<sup>53</sup> Приметно је потпуно одсуство угљеника код новчића 13 или делимично код новчића 78, 104 A (прилог: Табела 2) и 105 што искључује поменуто присуство азурита и малахита на испитиваним површинама.

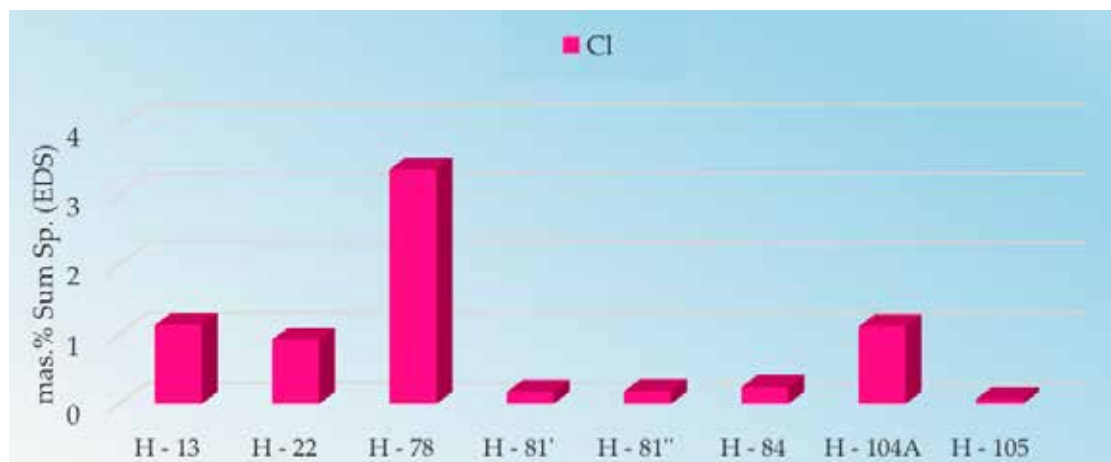
[52] S. Pagano *et al.*, „Archaeometric Characterisation and Assessment of Conservation State...”, 2038-2055.

[53] G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Guida, M. Albini, C. Giuliani, G. Di Carlo, „Rebuilding...”, 11103-11111.

### **Одабрани налази (Дворишће музеја у Чачку, Рајићева улица)**

Резултати анализа обухватили су бронзане налазе са локалитета *Дворишће музеја у Чачку* '23 (Ц 9, 25, 26, 46, 58, 70, 82, 100, 119 и 158) (Слика 3). Након благог површинског чишћења слоја земље откривени су карактеристични корозиони, тамни и смеђи, као и зелени слојеви различитих нијанси. На појединим налазима приметни су мекани, светлозелени, порозни делови карактеристични за дејство хлоридних јона. Код налаза 158 присутни су деформација и експанзија материјала (деструктивна корозија). Код предмета 46 корозија је проширена по целој дубини предмета (угрожен интегритет предмета).

Резултати анализа ове групе предмета обухватили су и бронзане налазе са локалитета *Рајићева улица* у Београду (2004, 2006, 2008) (Ц 547/04, 48/06, 719/08, 749/08, 811/08, 843/08 и 845/08) (Слика 4). Део резултата одабраног налаза (корозиони прах бронзане игле Ц 845) налазе се хронолошки на сликама 7 и 8, као и у Табели 3 у прилогу. Хетерогена површинска морфологија (слој



Слика 8: Површинска расподела садржаја хлорида (mas% Sum Sp.) на испитиваним новчићима

земље и трансформисани медијум) изражено је присутна на готово свим, а посебно на налазима 547/04 и 719/08. Боје корозионих једињења варирају од тамних и смеђих нијанси, као и зелених слојева различитих интензитета. Код дела налаза угрожени су и форма и структура због широко присутне активне корозије у свим правцима. Налаз 843/08 преломљен је на два дела са присутним порозним, светлозеленим попречним пресеком који је у потпуности минерализован (указује на изражено дејство активне корозије). Фрагмент који прати бронзану иглу (845/08, прилог: Слика 7) минерализован је тако да је за анализу узет корозиони, светлозелени, чврсти прах различите гранулације.

SEM-EDS анализа је пружила податке о површинској микроструктури и варијацији хемијских елемената (Cu, Sn, Zn, Pb) као саставних делова матрикса и корозионих продуката (слике 9 и 10). Код налаза 845/08 коришћен је корозиони прах за анализу тако да је вршено напаравање узорка слојем угљеника. Резултати указују на могући састав матрикса у виду Cu-Sn, Cu-Pb, Cu-Sn-Pb и Cu-Sn-Zn легура, али и присуство егзогенних елемената (C, O, Fe, P, Ca, Si, Al).<sup>54</sup>

[54] G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci *et al.*, „Uncommon corrosion phenomena...”, 581-588; Slobodan Bogojević, Kristina Šarić, Bojan

Код испитиваних налаза приметно је веће присуство P (егзогено порекло) и S (израженије присуство код налаза из дворишта Музеја). Код налаза (158 (*Дворишће музеја*), 547/04, 719/08, 843/08 – мањи фрагмент, 845 – прах (*Рајућева улица*)) приметно је спорадично присуство S што искључује или минимизира присуство једињења S (прилог: Табела 3).

Резултати су показали већу површинску концентрацију (до 11,9 mas% Sum Sp.) легирајућег Sn код узорака из дворишта музеја – 70, 100, 119 и 158 (присутни су спектри и са значајним садржајем Sn) (Слика 9). Код налаза 9, 25 и 26 калај је присутан у нешто мањем, док је код налаза 82 присутан у већем проценту на пар тачака. Повећани садржај Sn код већине налаза са оба локалитета може се повезати са једињењима зелене (посебно светлозелене) боје различитог интензитета. Истраживања су показала да за разлику од унутрашњих, површинске бронзане корозионе слојеве карактерише већи однос Sn/Cu. У нашем случају присуство Sn карактерише и присуство Cu и њихов поменути однос у просеку варира од 0,2 - 0,5 до 1. Дакле, повећани

Kostić, Suzana Erić, „The efficiency of chemical cleaning of different metal artefacts from Felix Romuliana and Gradina archaeological sites (Serbia)”, *Arheologija i prirodne nauke (Archaeology and Science)*, 18 (2022), 165-182.

садржај Sn прати и нижи садржај Cu што се приписује унутрашњој оксидацији Sn заједно са селективним растварањем Cu из легуре.<sup>55</sup> Обогаћивање корозионих слојева калајем због растворљивости и високе стабилности калајних једињења у вези је са процесом декупрификације као главним механизмом корозије, иако је дестанификација очекивани облик разлагања бронзе, пошто је Cu племенитији од Sn.<sup>56</sup> Површина налаза услед корозионих процеса може бити толико обогаћена Sn (и више од 26 mas%) да присутан бели слој може подсећати на калајну превлаку. Оксид калаја (SnO<sub>2</sub>) настаје као резултат унутрашње корозије као танак филм или као површински слој појединачних кристала или као компонента у вишеслојном систему.<sup>57</sup>

Калај је широко присутан код свих узорака из Рајићеве улице, осим код налаза 719/08 где није детектовано присуство Sn (Слика 10). Садржај варира од 3,6 до 8,2 mas% Sum Sp. код налаза 845/08 (прилог: Табела 3) и 843/08. Изузетно висок садржај приметан је код налаза 749/08 и 811/08 са 17,2 и 18,2 mas% Sum Sp. Беличасто, светлозелене површине упућују на присуство оксида калаја. И код ових налаза приметно је заједничко присуство Sn и Cu у односу који се креће у вредностима од 0,1 до 1,1 до вредности 2 код налаза 749/08.

Зелене слојеве различитих интензитета (посебно светлозелене) код налаза из дворишта Музеја (26, 100) прати повећани садржај Sn, док код налаза (9, 70, 119, 158) ове површине прати и повећани садржај хлорида. Слична је ситуација и код налаза из Рајићеве улице код којих ове површине прати повећани садржај Sn у комбинацији

са хлоридима у мањој или израженијој мери. Присутни садржај Sn код налаза из дворишта Музеја прати и садржај Zn у већој или мањој мери (9, 25, 26, 100, 119), док је ова ситуација приметна код налаза 48/6 из Рајићеве улице.

Олово је код налаза из дворишта Музеја присутно у знатном проценту (Слика 9) код налаза 26 (12 mas% Sum Sp.) и 82 (до 7,8 mas% Sum Sp.), а у мањем проценту код налаза 25 и 119, док је код налаза 46 присутан у већем проценту у две тачке. Код осталих налаза није детектован или је присутан у траговима. Може се закључити да је Pb у већини случајева присутно на тамнозеленим нијансама, као и на местима трансформисаног медијума (код налаза 26 приметно на целом колориту). Однос Pb/Cu у просеку варира од 0,4 – 1 – 2,42 па до чак 11,90 што указује на високу површинску миграцију Pb. Висок садржај Pb упућује на матрикс са вишим садржајем Pb, односно локална оловна микро *осћрва* (Pb се не меша са чврстим раствором Cu и Sn; формира беле глобуле у легури).<sup>58</sup> Код локалитета у Рајићевој улици Pb је присутно код три налаза 547/04, 749/08 и 811/08 са вредностима од 3,5, 9,7 и 2,6 mas% Sum Sp (сл. 10), на светлијим нијансама зелене боје (код 749/08 покрива све нијансе). Однос Pb/Cu у просеку варира хронолошки од 2,71, 1,1 и 0,16.

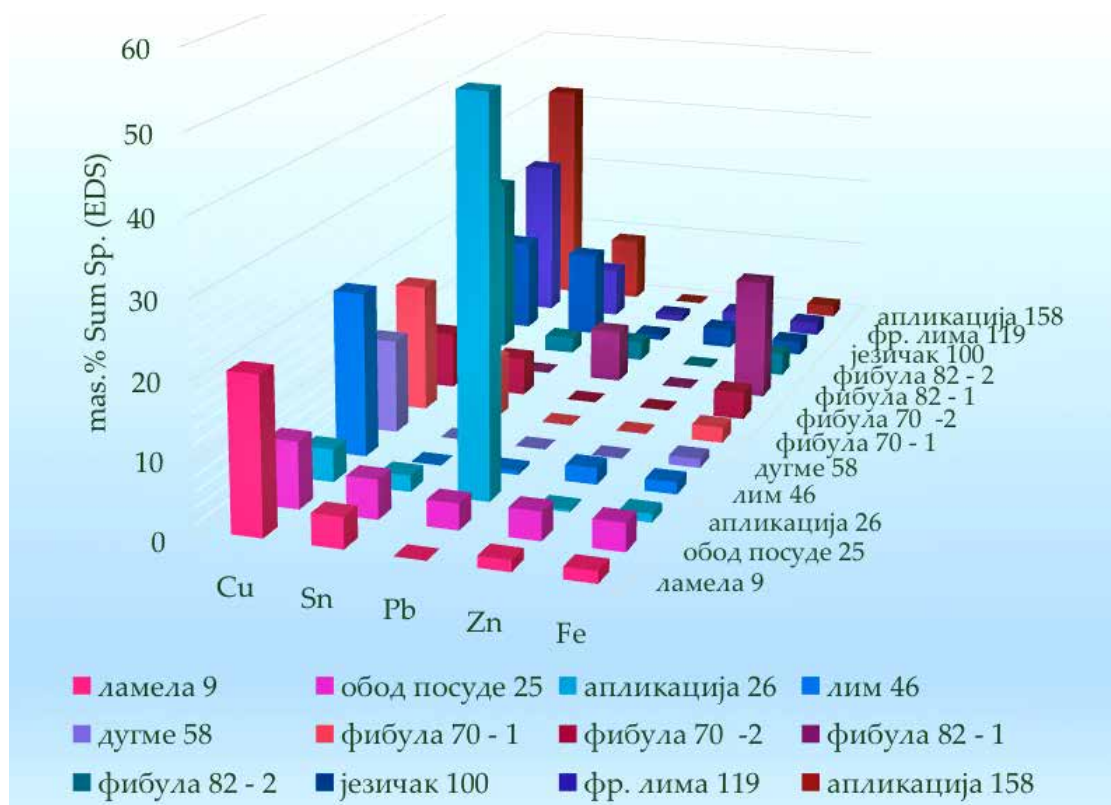
Цинк је детектован (до 3,7 mas% Sum Sp) код већине налаза из дворишта Музеја (9, 25, 26, 46, 100 и 119) (Слика 9) и то најпре на тамним, тањим слојевима. Интересантно је закључити да за разлику од осталих налаза са овог локалитета, површински слој новца не садржи Zn (значајан легирајући елемент у римском периоду) чак ни у траговима. Код локалитета из Рајићеве улице само је код налаза 48/6 детектовано присуство Zn у вредности од 4,2 mas% Sum Sp (Слика 10). Ово указује на одсуство Zn у матриксу и/или површинској корозионој структури.

[55] L. Robbiola and L.-P. Hurltel, „Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological...”, 109-117.

[56] Maria Francesca Alberghina *et al.*, „Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes”, *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 66 (2) (2011), 129-137.

[57] J. Van der Stok-Nienhuis, (2017). *Artefact biography 2.0: the information value of corroded...*, 48-60.

[58] L. Robbiola and L.-P. Hurltel, „Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological...”, 109-117.



Слика 9: Површинска расподела садржаја метала (mas% Sum Sp.) (Двориште музеја)

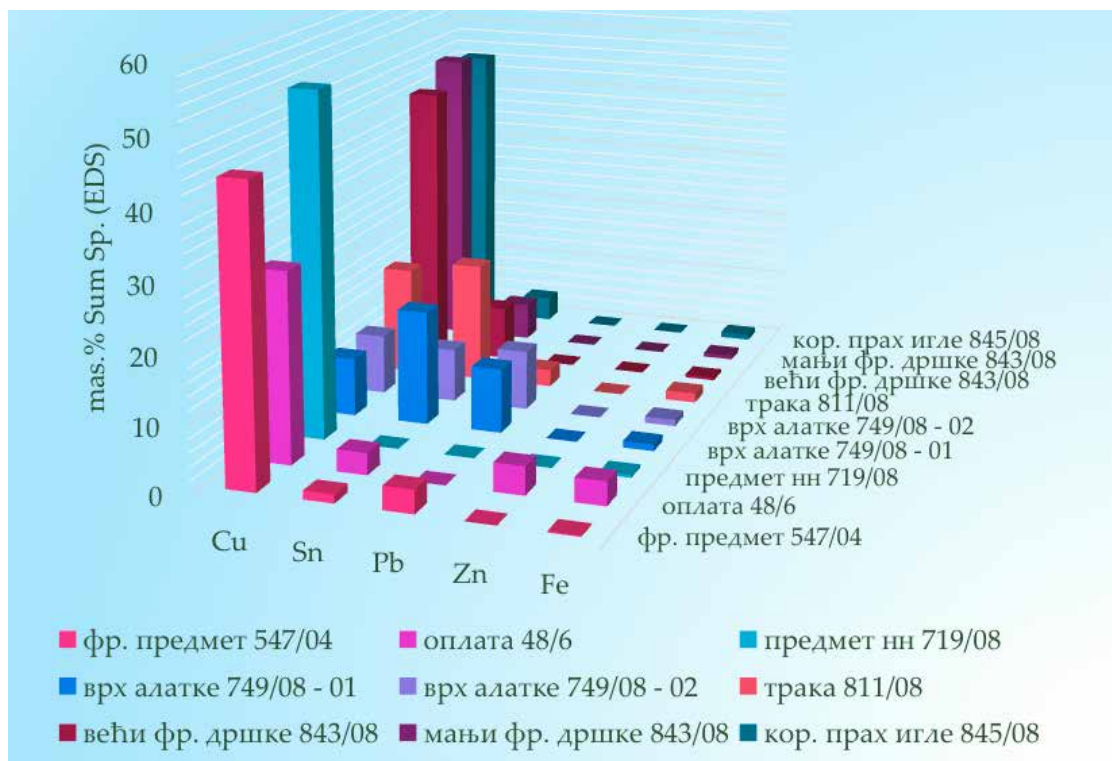
Гвожђе је присутно у мањем или већем проценту код свих налаза и најпре се може повезати са трансформисаним медијумом (егзогено порекло) (слике 9, 10). Израженији проценат присутан је на делу површине фибуле (82 – двориште Музеја, Слика 5) (16,3 mas% Sum Sp.) где визуелни изглед и структура најпре указују на корозију неког недостајућег Fe дела (игла) или контакт са гвозденим предметом у археолошком контексту.

Хлориди су присутни на већини налаза са локалитета из дворишта Музеја (9, 26, 46, 58, 70, 82, 158) (Слика 11). Повишена концентрација (до 2,7 mas% Sum Sp., max mas% Sp. 18, 5) приметна је на делу налаза 9 и 70, а посебно на површини налаза 158 (до 3,5 mas% Sum Sp., max mas% Sp. 15,1). Приметни су и спектри који показују знатно веће присуство хлорида. Код налаза из Рајићеве улице хлоридна једињења су широко заступљена

у узорку праха, као и најпре на порозним, светлозеленим, али и другим испитиваним површинама у вредностима од 9,6 до 12,9 mas% Sum Sp (Слика 12). Хлориди се најпре могу повезати са спољним зеленим слојевима који селективно могу укључивати малахит и атакамит/паратакамит, као и уз матрикс куприт слој праћен нантоцитом.<sup>59</sup>

На крају се може закључити да површински корозиони слојеви селективно садрже значајан удео легирајућих елемената (Sn, Pb, Zn). Трансформисани медијум садржи веће количине Cl, P, Ca, Fe и мање количине Si и Al. Природа и количина ових елемената утиче на боју и стабилност патине. Односи Sn/Cu и Pb/Cu варирају као резултат повећане миграције јона Cu или катјона Sn

[59] Ahmad Abu-Baker, „Analytical investigation and electrochemical conservation treatment for archaeological copper alloy artifacts from Jordan”, *Conservar Património*, 42 (2023), 38-55.



Слика 10: Површинска расподела садржаја метала (mas% Sum Sp.) (Рајићева улица)

и Pb ка спољашњим слојевима.<sup>60</sup> Одређена истраживања су показала да обогаћивање корозионих слојева Sn прати аналогно и обогаћивање Pb, док већи однос Pb и Sn одговара дебљим корозионим слојевима. Дакле, садржај Pb у матриксу може бити више-струко мањи од садржаја у површинском корозионом слоју (са дебљим корозионим слојевима расте разлика у садржају Pb).<sup>61</sup> Олово такође има већ више пута поменуту тенденцију да током процеса очвршћавања легуре формира интергрануларна острва која су погодна за корозионе процесе.<sup>62</sup> Код испитиваних налаза из дворишта Музеја није приметна значајнија зависност ова два елемента. Код локалитета из Рајићеве

улице (547/04, 749/08 и 811/08) Pb прати и приметније присуство Sn. Однос Pb/Sn (mas% Sum Sp) креће се од 0,1 до 1,1 па до највише 2,7 код налаза Ц 547/04 где је приметан и најдебљи слој корозије (може се очекивати мање присуство Pb у матриксу у складу са претходно поменутом тврђном).

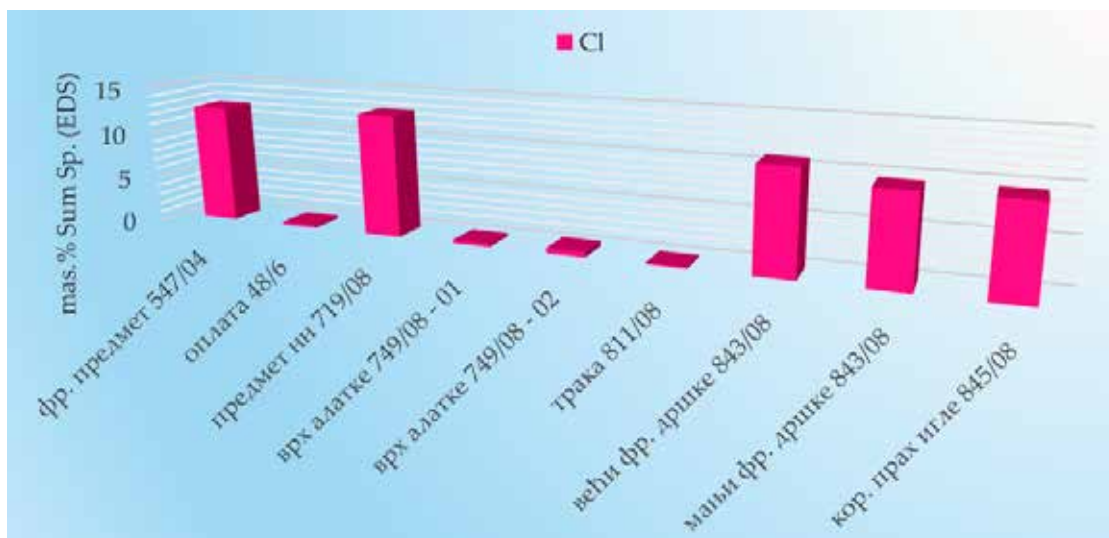
На основу визуелних и SEM-EDS анализа може се закључити да је на највећем броју налаза могуће селективно присуство бакарних и калајних врста као што су куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), тенорит ( $\text{CuO}$ ), ромаркит ( $\text{SnO}$ ), каситерит ( $\text{SnO}_2$ ), карбонати као што су малахит ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), азурит ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ) и церузит ( $\text{PbCO}_3$ ). Могуће је и присуство атакамита ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), паратакамита ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ), нантокита ( $\text{CuCl}$ ) и пироморфита ( $(\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_3$ ).<sup>63</sup> Ове фазе често се јављају са карбонатном инкрустацијом

[60] L. Robbiola and L.-P. Hurtel, „Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological...”, 109-117.

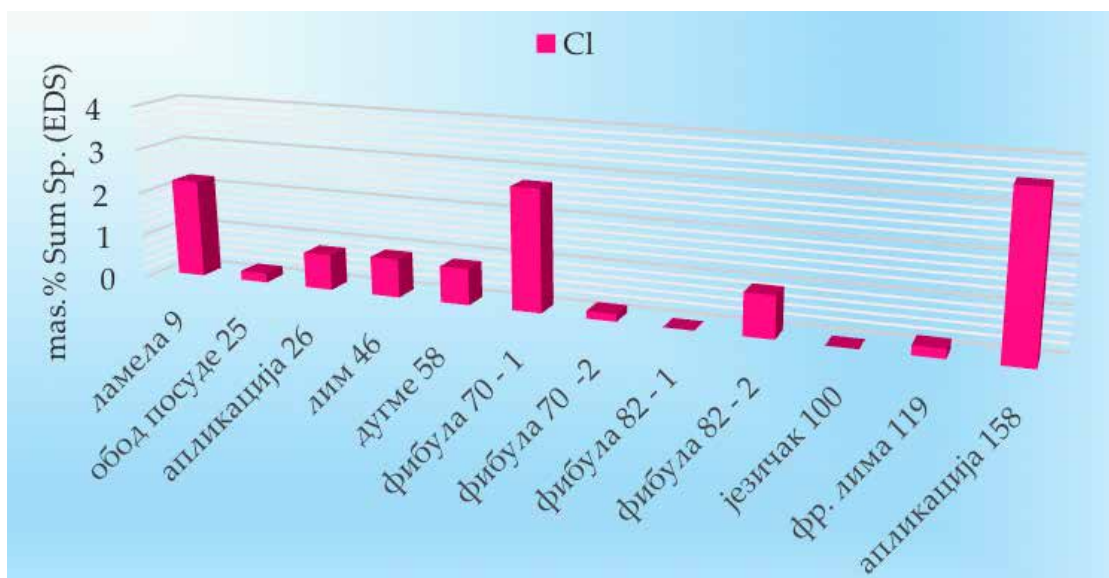
[61] E. Figueiredo et al., Corrosion of bronze alloy with some lead content..., 61-66.

[62] M.F. Alberghina et al., „Integrated analytical methodologies for the study...”, 129-137.

[63] G. M. Ingo, T. de Caro, C. Riccucci et al., „Large scale investigation of chemical composition...”, 513-520.



Слика 11: Површинска расподела садржаја хлорида (mas% Sum Sp.) (Дворишће музеја)



Слика 12: Површинска расподела садржаја хлорида (mas% Sum Sp.) (Пажујева улица)

(присуство калцијума), уз учешће и фосфатних једињења (присуство фосфора) насталих распадањем органских остатака (нпр. костију пронађених у блиском контакту са предметом). Као и код претходних узорака, различите нијансе тамних и зелених нијанси одражавају присуство различитих минералних фаза чије формирање зависи од околног окружења и/или хемијског састава

матрикса.<sup>64</sup> На појединим налазима присутна су агресивна зелена једињења окси хлорида, као и хлорид бакра који је често присутан на граници између спољних продуката корозије и металног матрикса.<sup>65</sup>

[64] G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Guida, M. Albini, C. Giuliani, G. Di Carlo, „Rebuilding...”, 11103–11111; O. Oudbashi, R. Naseri, M. Malekzadeh K, „Technical studies on the bronze age...”, 947-65.

[65] G. M. Ingo, T. de Caro, C. Riccucci *et al.*, „Large scale investigation of chemical composition...”, 513-520.

#### 4. Закључак и даље смернице

Приказано истраживање обухватило је анализу различитих бронзаних археолошких налаза у погледу ближег одређивања састава површинских, корозионих продуката/патине, као и утицаја хемијског састава на физичко-хемијске промене и различите процесе унутар сложене структуре – корозиона структура/бронзани матрикс. Макроскопском анализом и оптичком микроскопијом констатована је општа, неједначена, хетерогена корозија различитог колорита и интензитета (зелене, смеђе, плаве боје). Код неких налаза уочено је како присуство континуираних слојева који успоравају напредовање корозије, тако и промене локалног карактера у виду удубљења, пукотина и порозне, прашкасте структуре карактеристичне за хлориде. Широко распрострањена корозиона структура код одређених налаза изазвала је деформације и промене у волумену, али и потпуну минерализацију матрикса.

Резултати SEM–EDS анализа потврђују широку варијацију хемијског састава површинских корозионих продуката који укључују елементе метала присутне у матриксу (Cu-Sn, Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Zn). Код бронзаног тутула детектован је и арсен што се може повезати са арсенском бронзом, карактеристичном за бронзано доба као датирани период испитиваног предмета. Код два новчића (104A и 105) детектовано је и присуство Ag, што указује на посребру или сребрни матрикс. Микрохемијско испитивање повезује се са миграцијом хемијских елемената из бронзаног матрикса (Cu, Sn, Pb, Zn) ка површини, односно селективно обогаћивање/исцрпљивање Cu и Sn у корозионој структури. Површинско присуство егзогених елемената (Fe, P, Ca, S, Si, Al) резултат је интеракције између компоненти тла и корозионих продуката. Заступљеност хлорида у мањој или већој мери приметно је код већине налаза у виду порозних, светлозелених структура. Анализа раније конзервираних налаза очекивано је показала повећано присуство угљеника

и кисеоника услед присуства заштитног органског медијума који је значајно утицао на квалитет резултата SEM–EDS анализе. Нису приметне видљиве промене на заштитној превлаци (старење материјала и сл.), као ни накнадни корозиони процеси, што указује на стабилност предмета у дугорочном периоду.

Резултати ове студије олакшавају избор адекватних третмана за дугорочну стабилизацију предмета уз постизање естетског изгледа и максимално очување оригиналне линије предмета/патине, као и свих садржаних/стечених информација током векова у сложеним корозионим структурама. Ефекат резултата посебно се огледа у прецизној детекцији хлорида које треба уклонити и/или трансформисати у стабилне фазе како би се зауставиле цикличке реакције одговорне за активну корозију.

Будућа истраживања односила би се на детаљну анализу бронзаног матрикса у односу на корозиону стратиграфију предмета (микростратиграфски приступ) која би нам формирала комплетнију слику у вези са морфологијом, развојем и механизмом корозије у односу на присутну визуелну површину патине/корозионог слоја. На тај начин можемо боље да сагледамо и сачувамо све оригиналне информације акумулиране током векова у овим драгоценим структурама.

#### ЗАХВАЛНИЦА

Аутори захваљују др Катарини Дмитривић, кустосу-археологу, и др Стефан Поп Лазићу, научном сараднику из Археолошког института у Београду за уступљени материјал за ово истраживање. Захвалност се односи и на Вујадина Вујадиновића, дипл. археолога, за помоћ и коментаре у погледу археолошког сегмента испитиваних налаза, као и Делфини Рајић, директору музеја у Чачку, за помоћ и подршку у току овог истраживања. Део истраживања је финансиран од стране Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије, бр. 451-03-137/2025-03/ 200126.

## Литература

Abu-Baker Ahmad. „Analytical investigation and electrochemical conservation treatment for archaeological copper alloy artifacts from Jordan”. *Conservar Património*, 42 (2023), 38-55.

Alberghina Maria Francesca *et al.* „Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes”. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 66 (2) (2011), 129-137.

Aucouturier Marc *et al.* „Intentional patina of metal archaeological artefacts: Non-destructive investigation of Egyptian and Roman museum treasures”. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(5) (2010), 314-321.

Bertholon Régis. „Le concept de surface d'origine des objets métalliques archéologiques: une rencontre délicate entre sciences humaines et sciences de la matière”. *Alliage* 2004 (53-54 Metallurgie-Art-Informatique), 155-163.

Bogojević Slobodan, Šarić Kristina, Kostić Bojan, Erić Suzana. „The efficiency of chemical cleaning of different metal artefacts from Felix Romuliana and Gradina archaeological sites (Serbia)”. *Arheologija i prirodne nauke (Archaeology and Science)*, 18 (2022) 165-182.

Canovaro Caterina, Calliari Irene, Asolati Michele *et al.* „Characterization of bronze Roman coins of the fifth century called *nummi* through different analytical techniques”. *Appl. Phys. A* 113 (2013), 1019-1028.

Colloque International Sur Les Bronzes Antiques 2015: Los Angeles, Calif., Ambra Spinelli, and Issuing Body The J. Paul Getty Museum And Getty Conservation Institute. *Artistry in bronze: the Greeks and their legacy: XIX International congress on ancient bronzes*. edited by Daehner, Jensitor, and Lapatin, Kenneth D. S. Itor [Los Angeles: The J. Paul Getty Museum and Getty Conservation Institute, 2017.

Cronyn, J.M. *The Elements of Archaeological Conservation*. Taylor and Francis e-Library, 2004, 17-42, 58-95, 160-238.

Daniel David. *Matériaux: Analogues Archéologiques et Corrosion*. Paris, France: Collection Science et Techniques, BIO Intelligence Service, 2002, 1-75.

De Vito Caterina *et al.* „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age: A Multi-Analytical Approach”. *Heritage*, 7(1) (2024), 412-426.

Demidova Elizaveta, Archaeometallurgical characterisation of ancient Roman bronze coins (master Thesis), 2016, Universidade de Évora. 3-71.

Di Fazio Melania, Felici Anna Candida, Catalli Fiorenzo *et al.* „Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B.C.)”. *Sci Rep* 9 (2019) 12668.

Di Turo Francesca, Coletti Fulvio, De Vito Caterina. „Investigations on alloy-burial environment interaction

of archaeological bronze coins”. *Microchem. J.*, 157 (2020) 104882.

Dungworth David. „Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain”. *Journal of Archaeological Science - J ARCHAEOLOG SCI.* 24 (1997), 901-910.

Fawcett T. G. *et al.* „Non-destructive evaluation of Roman coin patinas from the 3rd and 4th century”. *Powder Diffraction*, 33(2) (2018), 88-97.

Figueiredo Elin *et al.*, Corrosion of bronze alloy with some lead content: Implications in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from “Fraga dos Corvos” (North Portugal), METAL07 (ICOM-CC) Proceedings, Amsterdam 1, (2008) 61-66.

Ingo Gabriel M., De Caro Tilde, Ricucci Cristina *et al.* „Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys”. *Appl. Phys. A* 83 (4) (2006), 581-588.

Ingo Gabriel M., De Caro Tilde, Ricucci Cristina *et al.* „Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin”. *Appl. Phys. A* 83 (2006), 513-520.

Ingo Gabriel M., Ricucci Cristina, Guida Giuseppe, Albini Monica, Giuliani Chiara, Di Carlo Gabriella. „Rebuilding of the Burial Environment from the Chemical Biography of Archeological Copper-Based Artifacts”. *ACS Omega* 4 (6) (2019), 11103-11111.

Jovanović Dragan B. *Ostave vršačkog gorja Markovac-Grunjac*. Vršac: Gradski muzej Vršac, 2010, 7-10, 74-80.

Keheyani Yeghis, Lanterna Giancarlo. „Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers in Ancient Bronze Artefacts of Urartian Period by Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive Spectrometry, and Optical Microscopy”. *Heritage*, 4(3) (2021), 2526-2543.

Lönnqvist K., A metallurgical and chemical analysis of the procuratorial coinage of Roman Judaea, *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 11, 1992, 13-34.

Marussi Giovanna *et al.* „A Multi-Analytical Approach on Silver-Copper Coins of the Roman Empire to Elucidate the Economy of the 3rd Century A.D.”. *Molecules*, 27 (20) (2022), 6903, 1-13.

Neff Delphine *et al.* „Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms”. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35 (8-9) (2004), 739-745.

Oudbashi Omid, Naseri Reza, Malekzadeh Mehrdad. „Technical studies on the bronze age metal artefacts from the graveyard of Deh Dumen, South-Western Iran (Third Millennium BC)”. *Archaeometry*, 58(6) (2016), 947-965.

Pagano Sabrina *et al.* „Archaeometric Characterisation and Assessment of Conservation State of Coins: The

Case-Study of a Selection of Antoniniani from the Hoard of Cumae (Campania Region, Southern Italy)". *Heritage* 6 (2) (2023), 2038-2055.

Pańczyk Ewa *et al.* „The origin and chronology of medieval silver coins based on the analysis of chemical composition". *Nukleonika*, 60 (3) (2015), 657-663.

Pare Christopher F. E. *Metals Make the World Go Round: the Supply and Circulation of Metals in Bronze Age Europe*. Oxford: Oxbow Books, 2000, 1-38.

Полети Дејан. *Ојшћа хемија II, Хемија елемената*. Београд: Технолошко-металуршки факултет, 2000, 291-302.

Полић Радовановић Сузана, Ристић Славица, Јердић Боре, Николић Зоран. *Металуршки и металуршки аспекти примене нових техника у заштити културне баштине*. Београд: Институт Гоша, Централни институт за конзервацију, 2010, 205-207.

Radivojević Miljana, Roberts Benjamin W., Pernicka Ernst *et al.* „The Provenance, Use, and Circulation of Metals in the European Bronze Age: The State of Debate". *J Archaeol Res* 27 (2019), 131-185.

Robbiola Luc, Portier Richard. „A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system". *Journal of Cultural Heritage*, 7 (1) (2006), 1-12.

Robbiola Luc and Hurtel Loïc-Pierre. Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze – The Example of Two Roman Half-length Portraits, METAL

95: International conference on metals conservation, Sep 1995, Semur-en-Auxois, France, 109-117.

Robbiola Luc. *Caracterisation de l'alteration de bronzes archeologiques enfouis a partir d'un corpus d'objets de l'age du bronze. Mecanismes de corrosion. Matériaux*. Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, 1990, 9-54.

Robbiola Luc. *Les patines naturelles des bronzes-quelques développements majeurs. La conservation restauration des métaux archéologiques: des premiers soins à la conservation durable*, Direction de l'Archéologie du Service public de Wallonie et la DGO4; Fédération des Archéologues de Wallonie et de Bruxelles (FAW); CREA-Patrimoine (Université libre de Bruxelles), May 2014, Bruxelles, Belgique, 45-50.

Rodgers Bradley A. *The Archaeologist's Manual for Conservation, A Guide to Non-Toxic, Minimal Intervention Artifact Stabilization*. New York: Springer US, 2004, 69-137.

Scrivano Simona *et al.* „An approach to the metallic composition of the Carthage mint coins from the tetrarchic hoard of Tomares (CA. 312 CE)". *Journal of Archaeological Science: Reports*, 44 (2022), 103509.

Selwyn Lyndsie. *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional, A Handbook for the Conservation Professional*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2004, 51-72.

Van der Stok-Nienhuis Janneke (2017). *Artefact biography 2.0: the information value of corroded archaeological bronzes*. [Dissertation (TU Delft), Delft University of Technology], 48-60.

## CHARACTERIZATION OF CORROSION PRODUCTS ON BRONZE ARCHAEOLOGICAL ARTEFACTS AS A PREREQUISITE FOR APPROPRIATE CONSERVATION TREATMENTS

The paper presents a surface analysis of corrosion products formed on 27 bronze finds, different in function and form (utilitarian and decorative objects, coins) from two prehistoric sites: *Ošljevac* – Turica and *Dubac* – Jančići investigated in 1989 and 1984-1985, respectively and two Roman sites: *Museum Courtyard* in Čačak and *Rajićeva Street* in Belgrade excavated in 2023 and 2004-2009, respectively. Three of these artefacts had previously undergone conservation treatments, resulting in the formation of a protective film on their surfaces. In order to determine the morphological and chemical characteristics of the corrosion products, macroscopic examinations, optical microscopy- and SEM-EDS analysis were applied. The study identified correlations between surface chemical composition and various processes within the complex archaeological system, including the surrounding environment (soil), corrosion structures, and the bronze matrix. The SEM-EDS analysis confirmed variations in chemical composition, indicating the presence of Cu-Sn, Cu-Sn-Pb, and Cu-Sn-Zn alloys, along with various elements likely exogenous in origin (Fe, P, Ca, S, Si, Al). Arsenic was also

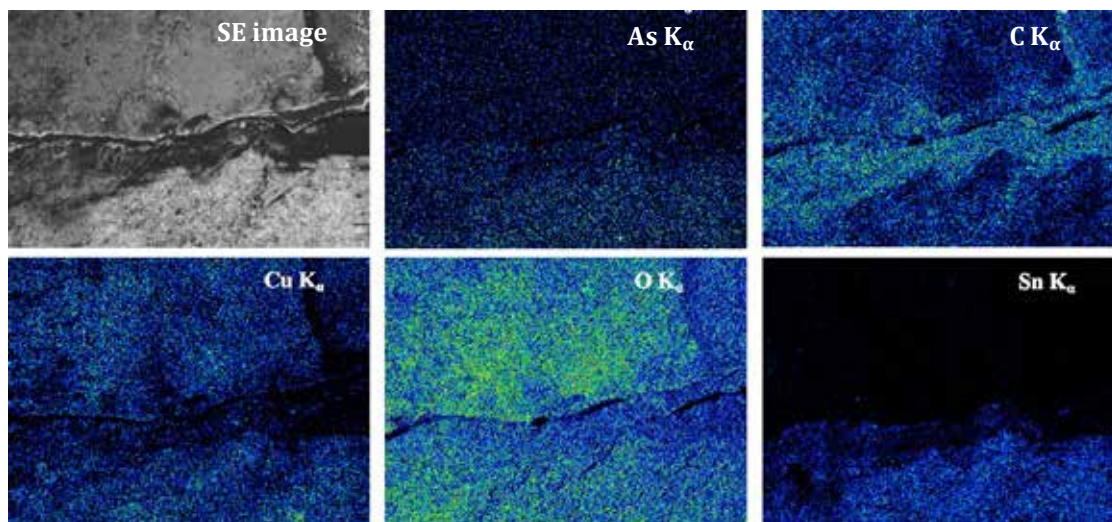
detected in a Bronze Age tutulus, suggesting the use of arsenical bronze, characteristic of that period. In two analyzed coins, Ag was detected, indicating either silvering or a silver matrix. This study aims to compare the effects of Cu and its alloying elements on the formation of heterogeneous corrosion structures of varying colors and intensities (green, brown, blue). The impact of these elements on the composition and structure of the matrix and corrosion layers/patina was analyzed in order to improve the identification and preservation of archaeological information and to ensure the long-term stability of the artefacts. Surface concentration ratios of Sn/Cu and Pb/Cu varied as a result of increased migration of Cu or Sn and Pb cations towards the outer layers (selective enrichment/depletion). Chemical analysis of greenish, porous, powdery corrosion structures – either localized or widespread – confirmed a significant presence of chlorides. The analysis of conserved artefacts revealed an increased presence of carbon and oxygen due to the protective organic medium, which significantly influenced the quality of SEM-EDS analyses as well as the long-term stability of the objects.

**Slobodan BOGOJEVIĆ**  
**Kristina ŠARIĆ**  
**Suzana ERIĆ**  
**Filip RAJKOVIĆ**

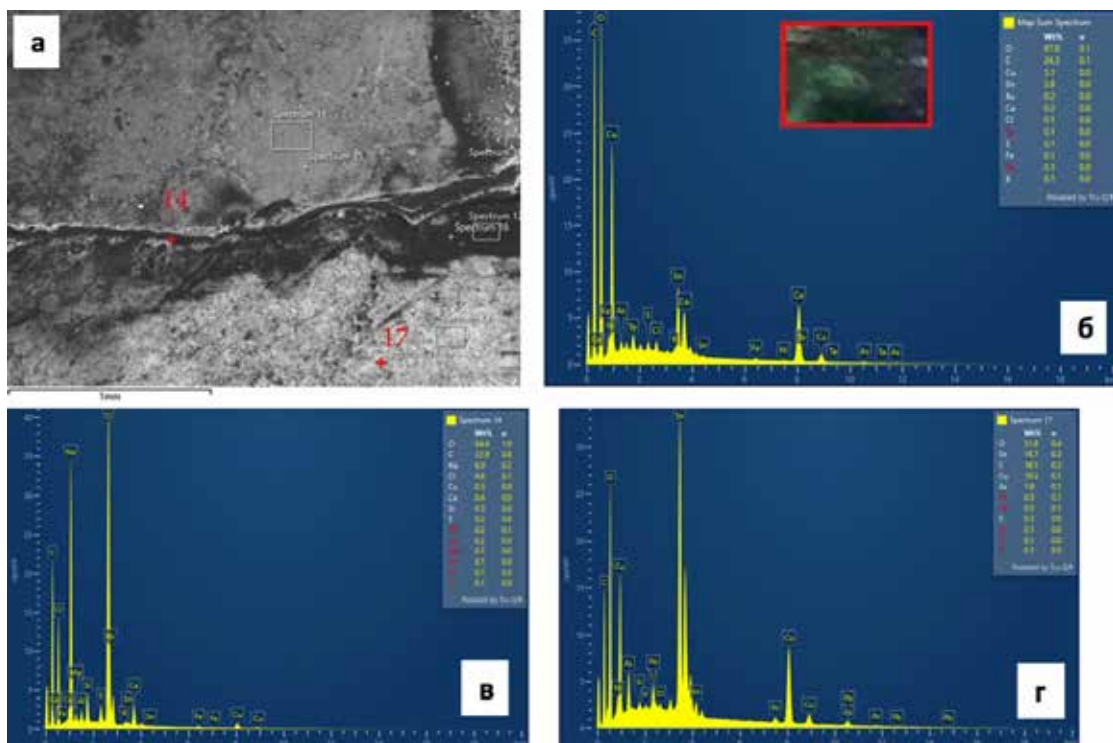
## ПРИЛОГ



Слика 1: Фотографије тутула бб са одабраним областима (1,2) за EDS анализе (нијансе зелених и плавих корозионих продуката).



Слика 2: Мапа дистрибуције елемената на испитиваној површини (1) тутула бб са слике 1.



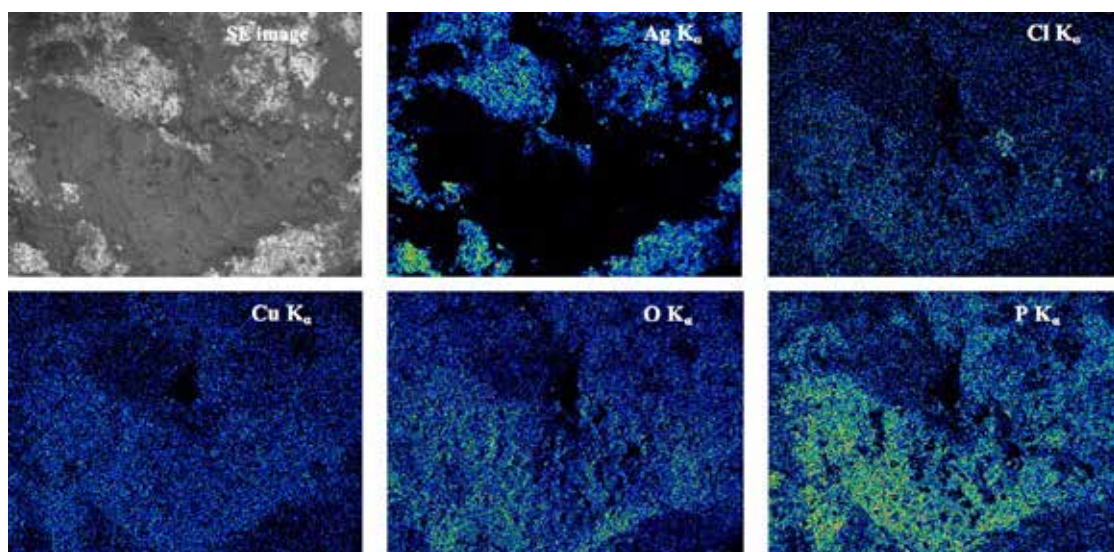
Слика 3: BSE снимак тугула бб за поље 1 са слике 1 са обележеним положајима EDS анализа (а); EDS спектар поља (б); EDS спектри са израженим садржајем хлорида (sp 14) и израженим садржајем калаја (sp 17) (в, г).

Табела 1: Хемијски састав (SEM-EDS) одабраних области (1,2) на тугулу бб са слике 1.

Позиција (поље) анализе	Хемијски састав (mas %)																		
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	As	Sn	Sb	Pb
Мапирање	47,63	34,9	0	0	0	0	0	0,19	0,25	0,12	0,35	0	0,13	0,11	10,27	0,33	5,71	0	0
sp 11	32,42	51,53	0	0	0	0,6	0,14	0,23	0,23	0,21	0,57	0	0	0	13,76	0	0,31	0	0
sp 12	68,67	29,96	0	0	0	0,23	0	0,08	0,28	0	0,15	0	0,08	0	0,32	0	0,23	0	0
sp 13	27,74	31,14	0	0	0	0,49	0,11	0,49	0,25	0	0,41	0	0,23	0,56	14,58	1,9	21,2	0,92	0
sp 14	59,16	18,57	9,05	0,25	0,24	0,66	0	0,41	9,16	0,1	0,77	0	0,17	0	1,09	0	0,37	0	0
sp 15	26,79	38,01	0	0	0	0,19	0,12	0,15	0,26	0	0,67	0	0	0	33,81	0	0	0	0
sp 16	80,7	16,83	0	0	0	0,11	0,08	0,06	0,16	0	0,14	0	0	0	0,91	0	1,02	0	0
sp 17	24,79	28,25	0	0	0	0,19	0	0,43	0,12	0	0	0	0	0,74	14,62	2,61	27,48	0	0,76
sp 18	57,55	42,05	0	0	0	0	0	0	0,08	0	0	0	0	0	0,32	0	0	0	0
Мапирање	65,51	31,83	0	0	0,11	0,35	0,02	0,13	0,22	0,07	0,41	0,02	0,1	0	0,97	0	0,26	0	0
sp 19	43,95	36,5	0	0	0	0	0	0,08	0,09	0	0,28	0	0	0	19,1	0	0	0	0
sp 20	60,79	18,82	0	0	0,55	3,71	0	0,39	0,18	0,11	1,21	0	4,99	0	9,26	0	0	0	0
sp 21	79,2	19,18	0,05	0,07	0	0,19	0	0,08	0,31	0,04	0,51	0	0,08	0	0,3	0	0	0	0
sp 22	82,77	8,25	0	0	0	0,54	0	0,06	0,05	0,15	0,21	0	0,17	0	7,14	0	0,65	0	0
sp 23	84,71	13,12	0,29	0,06	0	0,64	0	0,21	0,11	0,05	0,36	0	0,07	0	0,38	0	0	0	0
sp 24	69,21	29,49	0	0	0	0,17	0	0,09	0,25	0	0,21	0	0,06	0	0,52	0	0	0	0



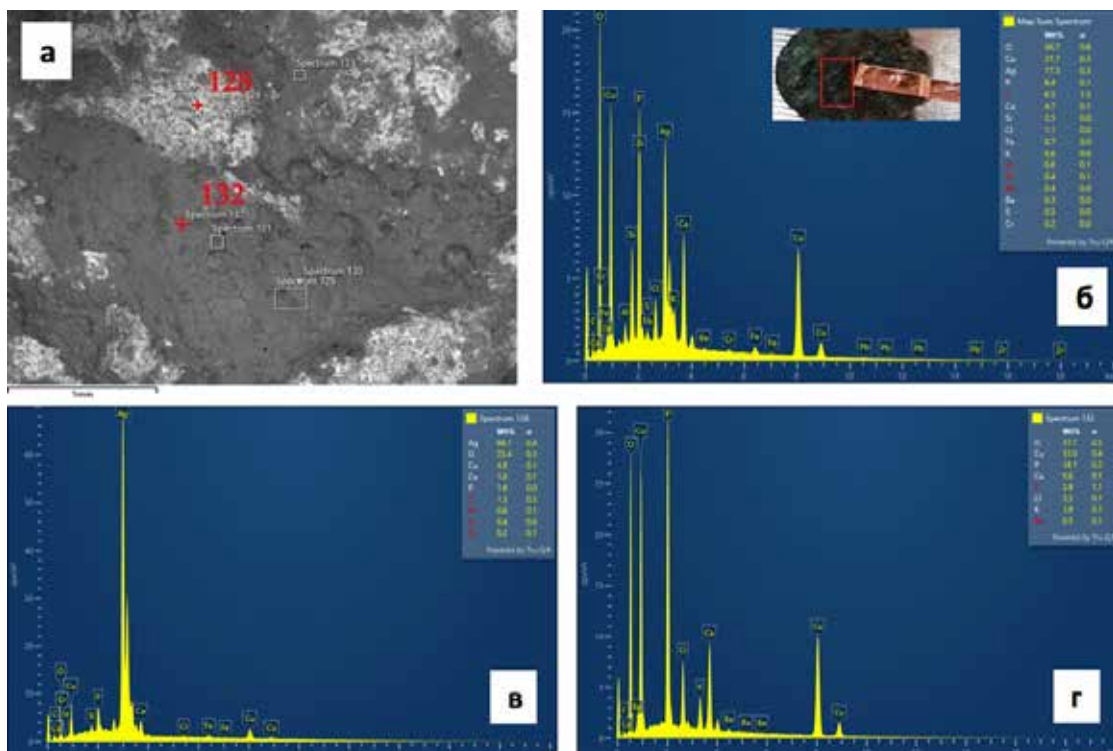
Слика 4: Фотографије новчића Ц 104 А/23 са одабраном области за EDS анализе (нијансе зелених и тамних корозионих продуката).



Слика 5: Мапа дистрибуције елемената на испитиваној површини новчића Ц 104 А/23 са слике 4.

Табела 2: Хемијски састав (SEM-EDS) одабране области на новчићу Ц 104 А/23 са слике 4.

Позиција (поље) анализе	Хемијски састав (mas %)															
	C	O	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Ag	Ba	Pb
Мапирање	7,02	36,9	0,43	2,53	6,42	0,27	1,11	0,63	4,66	0,18	0	0,69	21,53	17,01	0,28	0,34
sp 127	3,66	20,58	0	0,64	1,87	0	0	0	2,15	0,25	0	0,41	9,05	60,17	0	1,21
sp 128	0	23,93	0	0,45	1,68	0	0	0	1,66	0,19	0	0,57	4,91	66,62	0	0
sp 129	0	42,67	0	2,03	12,94	0	2,59	1,53	5,76	0	0	0	32,49	0	0	0
sp 130	0	49,48	0	3,17	13,21	0	2,6	1,33	4,96	0	0	0	24,38	0,38	0,48	0
sp 131	0	41,65	0	10,54	7,39	0,22	1,45	0,93	4,88	0	0	0,58	31,35	1,01	0	0
sp 132	0	38,77	0	0	14,8	0	3,53	2,01	5,87	0	0	0	34,45	0	0,56	0
sp 133	0	35,48	0,54	2,17	10,98	0	1,99	0,96	6,57	0	0	0,53	32,71	7,49	0,58	0



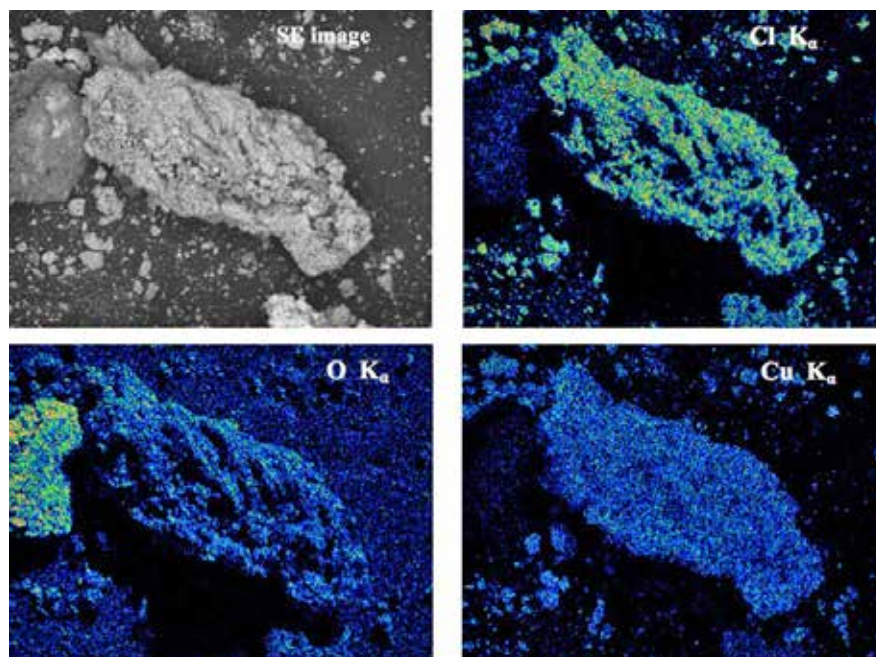
Слика 6: BSE снимак новчића Ц 104 А/23 за одабрано поље са слике 4 са обележеним положајима EDS анализа (а); EDS спектар поља (б); EDS спектри са израженим садржајем сребра (sp 128) и израженим садржајем хлорида (sp 132) (в, г).



Слика 7: Фотографије корозионог праха бронзане игле Ц 845/08 припремљеног за EDS анализе (светло зелени прах налаза напарен угљеником).

Табела 3: Хемијски састав (SEM-EDS) корозионог праха бронзане игле Ц 845/08 са слике 7.

Позиција (поље) анализе	Хемијски састав (мас %)															
	O	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	
Мапирање	33,29	1,62	4,44	0,53	0,17	9,64	0,4	0,82	0	0,1	0,82	44,52	0	3,66	0	
sp 219	18,16	0	0	0,26	0	13,18	0	0	0	0	0	66,21	0	2,2	0	
sp 220	31,48	0	0	0	0	16,88	0	0	0	0	0	50,83	0	0,81	0	
sp 221	50,46	9,79	20,76	0,56	0	1,72	2,89	2,76	0,48	0	4,28	6,28	0	0	0	
sp 222	46,4	5,58	13,38	2,08	0	2,41	1,57	2,42	0,2	0,19	5,37	9,6	0,84	8,9	1,06	



Слика 8: Мапа дистрибуције елемената корозионог праха бронзане игле Ц 845/08 са слике 7.