

---

# APLICAREA FLUORESCENȚEI DE RAZE X (XRF) ȘI A MICROSCOPIEI OPTICE (OM) ÎN STUDIUL CRUSTELOR DE COROZIUNE ALE UNOR ARTEFACTE METALICE

---

de **Otilia Mircea, Gheorghe Niculescu,  
Ana Maria Vlad și Maria Geba**

*Cuvinte cheie: artefacte, coroziune, XRF, OM*

În cercetarea artefactelor metalice provenite din săpături arheologice sunt utilizate metode nedestructive sau micro-invazive pentru extragerea unor informații de ordin istoric, precum procedee de obținere, compoziția aliajelor sau determinarea unor surse de materii prime, stabilirea autenticității etc., dar și în scopul valorificării, prin determinarea gradului de deteriorare, identificarea coroziunii și elaborarea unor procedee noi de stabilizare și conservare preventivă, în vederea expunerii muzeale sau a depozitării într-un microclimat controlat. În acest sens, studiile efectuate pe artefacte din aliaje de cupru sau fier, care au zăcut timp îndelungat în diferite medii, au evidențiat o serie de caracteristici rezultate în urma unor procese chimice, precum reacții de oxido-reducere sau reformare structural cristalină, sau fizice, prin fisurare, fragmentare sau măcinare<sup>1</sup>. Astfel, în cazul unor podoabe sau accesorii vestimentare

---

<sup>1</sup> O. Mircea, I. Sandu, I. Sârghie, A.V. Sandu, *The Identified Effects of Degradation in Archaeological Artifacts with Overlapped Metals Used in Authentication*, în *International Journal of Conservation Science*, 1(1), 2010, p. 27-40; I. Sandu, O. Mircea, A.V. Sandu, I. Sârghie, I. G. Sandu, V. Vasilache, *Non-invasive Techniques in the Analysis of Corrosion Crust Formed on Archaeological Metal Objects*, în *Revista de Chimie*, 61, 11, 2010, p. 1054-1058; O. Mircea, I. Sandu, V. Vasilache, A.V. Sandu, *Research on Atypical Formations from Corrosion Bulks of an Ancient Bronze*, în *Revista de Chimie*, 63, 9, 2012, p. 893-899; I. Sandu, D. Aparaschivei, V. Vasilache, I.G. Sandu, O. Mircea, *The Archaeometric Characteristics of Some Ancient Medical Instruments from the Moesia Inferior Roman Province, Revealed by SEM/EDX and  $\mu$ -FTIR*, în *Revista de Chimie*, 63, 5, 2012, p. 495-500; I.G. Sandu, O. Mircea, V. Vasilache, I. Sandu,

s-au evidențiat structuri complexe<sup>2</sup>, unele atipice, cruste neuniforme cu depozite de coroziune, fisuri și rețele de fisuri, goluri, etc., cu sau fără păstrarea unor urme materiale integrate în stratul exterior<sup>3</sup>. De asemenea, studiile privind patina (primară sau secundară), mecanismul de formare în diferite medii (aer, sol), structura, compoziția elementală și morfologia crustelor de coroziune au indicat o interacțiune între elementele din compoziția obiectelor și cele din mediul de zacere<sup>4</sup>. Tipul solului, permeabilitatea pentru apă și oxigen sau adâncimea la care a stat piesa metalică timp îndelungat sunt doar o parte din factorii care participă la interacțiuni cu caracter distructiv, în cazul pieselor extrase din profilul solului. În cazul pieselor utilizate în ritualuri de înmormântare prin incinerare în mecanismul degradării un rol semnificativ revine factorului antropic, înainte de abandon, prin depunerea pieselor în medii închise (urne) sau deschise (gropi)<sup>5</sup>.

Lucrarea prezintă aplicarea metodelor nedestructive, microscopia optică (OM) și fluorescența de raze X (XRF), în evidențierea morfologiei crustelor de coroziune și a microstructurilor înglobate din situl arheologic, pentru o serie de fragmente din fier, datând din secolele II-III d.Hr., descoperite în necropola de la Gabăra - Moldoveni, jud. Neamț. Rezultatele experimentale obținute sunt reprezentative pentru tipul crustelor de coroziune și a structurilor formate sub influența mediului de zacere, a factorilor interni și externi, ca urmare a proceselor de alterare chimică și deteriorare fizică.

---

*Influence of archaeological environment factors in alteration processes of copper alloy artifacts, în Microscopy Research and Technique, 75, 12, 2012, p.1646-1652.*

<sup>2</sup> I. Sandu, *Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural*, vol. I, Ed. Universității "Al. I. Cuza", Iași, 2008; O. Mircea, I. Sârghie, I. Sandu, M. Quaranta, A.V. Sandu, *The Study of Textile Impressions from Corrosion Products of Some Old Iron Artefacts*, în *Revista de Chimie*, 60, 2009, p. 201-207; O. Mircea, V. Ursachi, I. Sârghie, I. Sandu, M. Quaranta, A.V. Sandu, *Study of Some Atypical Degradation Processes of an Iron Archaeological Piece*, în *Revista de Chimie*, 60, 2009, p. 332-336; O. Mircea, *Conservarea pieselor arheologice*, Ed. Mușatinia, Roman, 2010; O. Mircea, I. Sandu, V. Vasilache, I. G. Sandu, *A Study on the Deterioration and Degradation of Metallic Archaeological Artifacts*, în *International Journal of Conservation Science*, 3(3), 2012, p. 179-188.

<sup>3</sup> O. Mircea, *op. cit.*

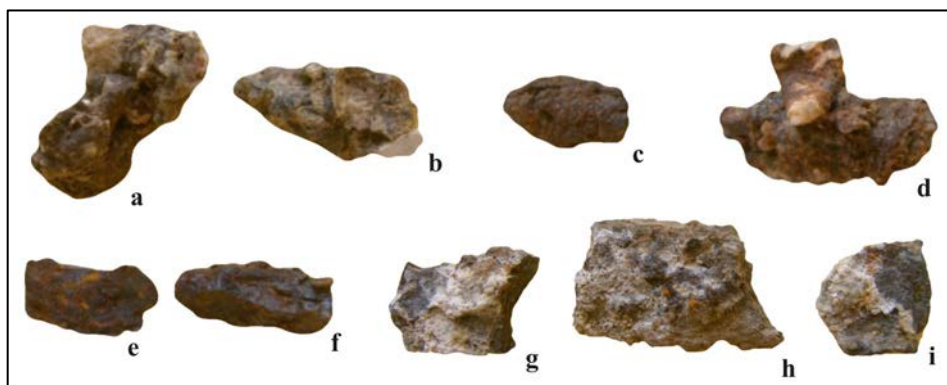
<sup>4</sup> L. Robbiola, C. Fiaud, *Apport de l analyse statistique des produits de corrosion a la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques*, în *Revue d'Archeometrie*, 16, 1992, p. 109-119; L. Robbiola and L. P. Hurtel, *Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze. The exemple of two Roman half portraits*, în I. MacLeod, S. Pennec, L. Robbiola (eds.), *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*, James and James (Science Publishers) Ltd., London, 1997, p. 109-117; L. Robbiola, J. M. Blengino and C. Fiaud, *Morphology and mechanisms formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys*, în *Corrosion Science*, 40, 12, 1998, p. 2083-2111; L. Robbiola, R. Portier, *A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy – patina – environment system*, în *Journal of Cultural Heritage*, 7, 2006, p. 1-12; I. Sandu, *Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural*, vol. I, Ed. Universității "Al. I. Cuza", Iași, 2008; O. Mircea, *op. cit.*

<sup>5</sup> O. Mircea, *op. cit.*

### Parte experimentală

**Fragmentele ( $F_1$ - $F_6$ )** cu nr. inv. 12839 (fig. 1/a-f) au fost descoperite în urna funerară a mormântului de incinerare M1. Urna, închisă cu capac, are un inventar bogat, compus din oase calcinate, podoabe și accesorii vestimentare: brățări și pandantive de bronz, fibule de bronz și fier, fragmente de perle de sticlă albe și roșii, cu urme de topire, perle din materiale diverse (lut, calcedonie, os cu verigă de cercei) etc.<sup>6</sup>

**Fragmentele ( $F_7$ - $F_9$ )** cu nr. inv. 12927 (fig. 1/g-i) au fost descoperite în urna mormântului M49, la Gabăra - Moldoveni, județul Neamț.



**Fig. 1.** a-f. Fragmente din M1 ( $F_1$ - $F_6$ ); g-i. Fragmente din M49 ( $F_7$ - $F_9$ )

### Metode de analiză

**Microscopia optică.** Observațiile microscopice s-au efectuat utilizând un stereomicroscop Olympus SZ60, la mărimi între 10x și 50x.

**Fluorescență de raze X.** Analizele prin fluorescență de raze X s-au efectuat cu un aparat portabil tip INNOV-X SYSTEM Alpha Series, cu tub de raze X cu anticatod de W, cu parametrii maximi de 35 kV și 40  $\mu$ A, echipat cu detector Si(PIN) cu răcire termoelectrică, operarea fiind controlată prin minicomputer. Pentru trasarea spectrelor și analiza semicantitativă s-a folosit un soft specializat pentru matrici metalice, timpul de expunere fiind selectat la 30 secunde.

### Rezultate și discuții

Artefactele metalice de fier extrase din urnele sau gropile mormintelor de incinerare au caracteristici structurale diferite de cele ale pieselor găsite la diferite adâncimi în profilul solului sau în straturile de cultură. În acest sens,

<sup>6</sup> I. Antonescu, *Săpăturile de la Gabăra - Porcești*, în *MCA*, VI, 1959, p. 473-485.

evidențiem cazuistica unor structuri complexe, apărute în crustele de coroziune a fragmentelor din fier care au zăcut perioadă îndelungată în medii închise, respectiv în urne funerare. Astfel, din punct de vedere morfologic și structural, crustele de coroziune  $F_1$ - $F_6$  sunt neuniforme, straturile exterioare fiind compuse din produșii de coroziune ai fierului, dezvoltăți în diferite faze, respectiv goethitul din etapa intermediară de alterare (fig. 2/a) și magnetitul din faza târzie (fig. 2/b, c).



**Fig. 2.** a. Strat exterior cu depozite de compuși chimici secundari; b. Crusta de coroziune neuniformă (compuși chimici primari și secundari); c. Microstructuri de coroziune

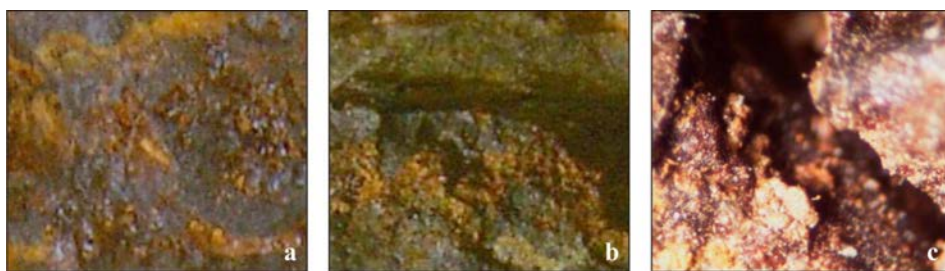
În general, la trecerea unui artefact metalic prin foc înainte de abandon are loc schimbarea structurii inițiale, iar în urma contactului cu alte materiale din sit (urnă) sunt preluate mult mai ușor elemente din compoziția acestora la interfața aliajului de bază. Ulterior, procesele de alterare chimică a aliajului conduc la formarea unor cruste de coroziune, care acoperă suprafața originală, iar prin monolitizare microstructurile de contact sunt integrate în compoziția crustei. Așa se explică și înglobarea în profunzimea crustei de coroziune a microstructurii evidențiate în figura 3/a.



**Fig. 3.** Microstructuri: a. Integrate în crusta de coroziune; b. Cu depozite de coroziune din etapa intermediară de alterare; c. Microstructuri și depozite de compuși chimici

Microstructurile prezente în micro-morfologia crustei de coroziune din figura 6 b-c aparțin unor materiale care s-au aflat în contact cu fragmentele din fier în perioada zacerii, iar în urma unor procese de monolitizare acestea au fost înglobate și au preluat din compușii chimici secundari rezultați din procesele de alterare chimică.

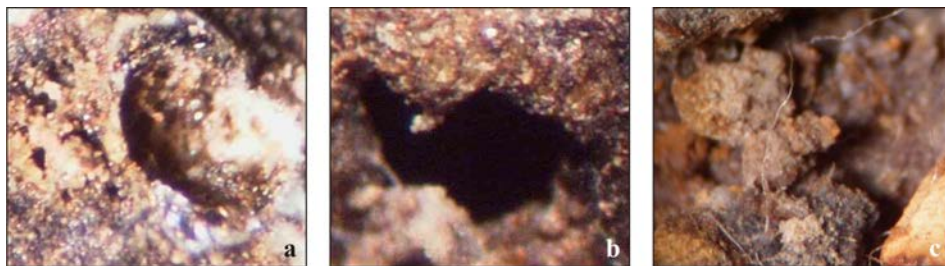
În secțiunea fragmentelor F<sub>5</sub> și F<sub>6</sub> s-au evidențiat structurile interne rezultate în urma proceselor de alterare chimică și deteriorare fizică (fig. 4/a, b). Astfel, se remarcă straturi intermediare de compuși chimici secundari și terțiari, suprapuse, care au distribuții zonale, precum și elemente caracteristice deteriorării, cum sunt fisurile de profunzime (fig. 4/c).



**Fig. 4.** a. Straturi de coroziune suprapuse; b. Fisuri în stratul de coroziune; c. Fisuri din crusta de coroziune

Alături de fisuri în crusta de coroziune (fig. 4/c), ca elemente caracteristice proceselor de deteriorare fizică au fost evidențiate și goluri (fig. 5/a, b), în cavitatea cărora s-au identificat microstructuri cu depuneri din sol (fig. 5/c).

Contaminarea crustei de coroziune cu elemente preluate în timpul zacerii a fost evidențiată cu ajutorul spectrometrului de fluorescență de raze X, conform spectrului XRF din figura 6. Astfel, urmele de Cu prezente alături de Fe în crusta de coroziune, sunt legate de contactul artefactului cu alte piese/materiale din urnă.



**Fig. 5.** a, b. Elemente specifice deteriorării fizice (goluri); c. Depuneri de sol

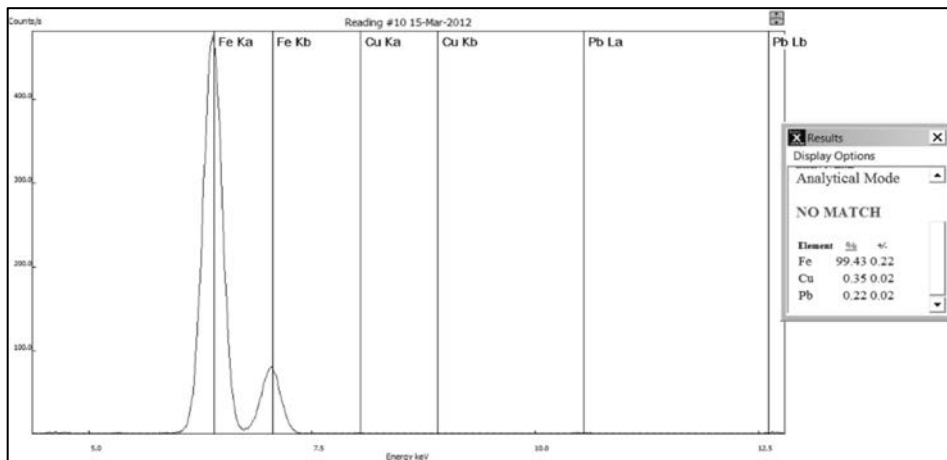


Fig. 6. Spectrul XRF obținut pe crusta de coroziune F<sub>3</sub>

Prezența Pb, în concentrație de câteva procente, poate proveni de la alte piese metalice, ce nu se mai păstrează, ipoteză ce necesită o confirmare prin analize ulterioare. De asemenea, și în crusta de coroziune a fragmentului F<sub>4</sub> s-au determinat Cu și Pb alături de Fe și elemente, conform spectrului XRF din figura 7.

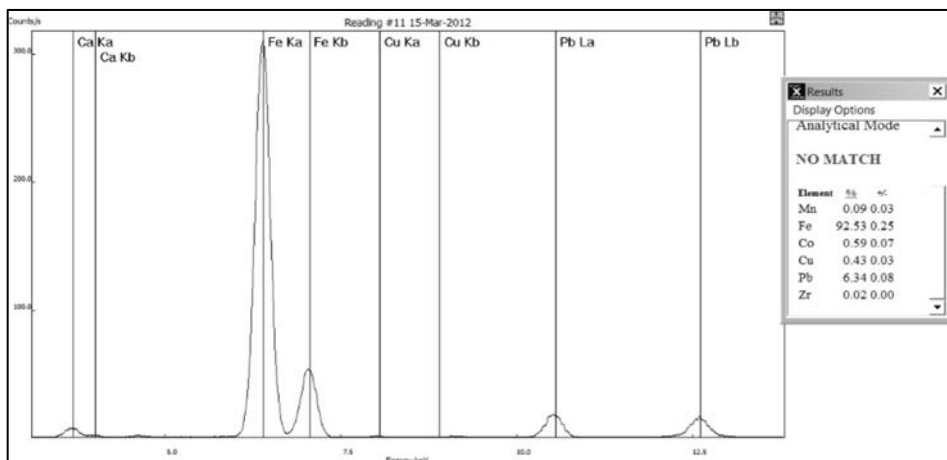
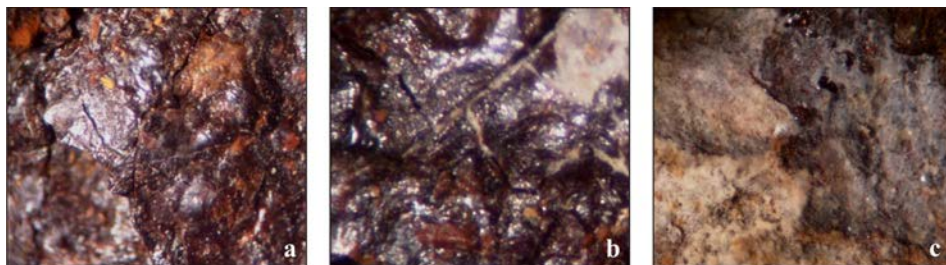


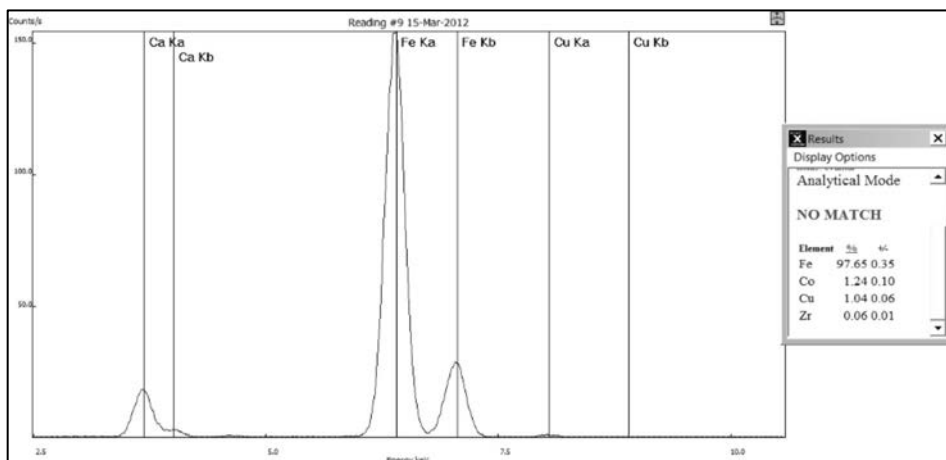
Fig. 7. Spectrul XRF obținut pe crusta de coroziune F<sub>4</sub>

Fragmentele F<sub>7</sub>-F<sub>9</sub>, descoperite în urna 49 prezintă, de asemenea, structuri complexe, cruste de coroziune neuniforme, discontinue, cu formațiuni rezultate în urma trecerii prin foc, respectiv structuri de tip glazură

(fig. 8), sub formă de peliculă sau cu profilul în relief. Atât formațiunile de tip glazură, cât și cele profilate sunt degradate, fiind identificate aspecte caracteristice deteriorării fizice, în special fisuri, iar zonal au fost evidențiate depozite de compuși chimici ai fierului (fig. 8/a, b), precum și microstructuri din sol (fig. 8/c), monolitizate în stratul exterior.



**Fig. 8.** Crusta de coroziune: a. structuri de tip glazură; b. structuri cu profil în relief; c. microstructuri de contaminare



**Fig. 9.** Spectrul XRF obținut pe crusta de coroziune

Analizele prin spectrometrie de fluorescență de raze X pe crusta de coroziune au evidențiat elementele Fe, Cu, Co, Zr conform spectrului XRF (fig. 9). Fe provine din compoziția aliajului de bază, iar celelalte elemente din contaminare, fiind înglobate în urma contactului cu alte materiale din perioada de zacere.

În cazul pieselor utilizate în ritualuri de înmormântare prin incinerare în mecanismul alterării chimice și deteriorării fizice un rol semnificativ revine

factorului antropic, înainte și după abandon, prin incinerarea și depunerea acestora în urne funerare sau gropi.

Trecerea pieselor prin foc înainte de abandon a influențat mecanismul de alterare chimică și deteriorare fizică, astfel la unele fragmentele incinerate s-au evidențiat structuri de tip glazură sau cu profilul în relief.

Crustele de coroziune au structuri complexe, cu depozite de compuși chimici primari și secundari, și microstructuri preluate din timpul zacerii.

### THE APPLICATION OF X-RAY FLUORESCENCE (XRF) AND OPTICAL MICROSCOPY (OM) IN STUDIES OF CORROSION CRUSTS OF SOME METALLIC ARTEFACTS

**Keywords:** *artefacts, corrosion, XRF, OM*

The paper presents the application of optical microscopy (OM) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in the research of corrosion crust morphology and microstructure of a series of archaeological metal fragments found in the necropolis of Gabara - Moldoveni, Neamt County.

The study reveals complex structures formed under the influence of the burial environment and pedological factors and highlights physical deterioration and chemical alteration processes.

#### List of illustrations

**Fig. 1.** a-f. Metallic fragments from M1 (F<sub>1</sub>-F<sub>6</sub>), g-i. Metallic fragments from M49 (F<sub>7</sub>-F<sub>9</sub>).

**Fig. 2.** 1. Outer layer with deposits of secondary chemical compounds 2. Irregular corrosion crust (primary and secondary compounds) 3. Corrosion microstructures.

**Fig. 3.** Microstructures: a Integrated in the corrosion crust; b. Corrosion deposits in the intermediate stage of alteration; c. Microstructures and deposits of chemical compounds

**Fig. 4.** a Superimposed corrosion layers; b. Fissures in the corrosion layer; c. Fissures in the corrosion crust.

**Fig. 5.** a, b. Specific elements of the physical damage (hoales), c. Soil deposits

**Fig. 6.** XRF spectrum obtained from the corrosion crust F<sub>3</sub>

**Fig. 7.** XRF spectrum obtained from the corrosion crust F<sub>4</sub>

**Fig. 8.** Corrosion crust: a glaze-type structure; b embossed structures, c microstructures of contamination

**Fig. 9.** XRF spectrum obtained from the corrosion crust.