

# INVESTIGAȚIA NON-INVAZIVĂ A UNEI ARME MEDIEVALE DIN BRONZ DESCOPERITE ÎN PODU-ILOAIEI – ȘESUL TÂRGULUI, JUD. IAȘI

DE  
ANA DROB\*, VIORICA VASILACHE\*

## **Abstract:**

*Interdisciplinary analysis methods are currently an indispensable set of tools for the investigation of archaeological artifacts. Starting from this premise, in this paper was studied a medieval bronze battle whip head using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). The obtained results provided important data regarding the corrosion products and the deposition environment, as well as particular information related to the alloy used and its processing method.*

**Keywords:** *medieval bronze war flail head; OM; SEM-EDX; alloy; corrosion products.*

## INTRODUCERE

În perioada de zacere în sol, obiectele arheologice din metal sunt supuse unor efecte de degradare cu modificarea naturii chimice a materialelor componente, având la bază procese de coroziune chimică, electrochimică și/sau microbiologică. Efectele de degradare sunt asistate adesea de procese pedologice de eroziune și de deteriorare structural-funcțională care schimbă starea fizică a artefactelor<sup>1</sup>. Cele două efecte cumulative, în funcție de compoziția aliajului și de gradul de uzură dinainte de abandon, produc modificări majore, de multe ori ireversibile, atât în structura, cât și în morfologia artefactului, prin pierderea formei și implicit a semnificației istorice<sup>2</sup>. La procesele de alterare a obiectelor metalice contribuie două grupe de factori: endogeni (interni) și exogeni (externi)<sup>3</sup>. Factorii endogeni sunt legați de compoziția aliajului și tehnologia de punere în operă. Factorii exogeni sunt de trei tipuri: climaterici (temperatură, umiditate, presiune atmosferică, curenții aerieni/vântul, precipitațiile etc.), poluanți (agenții chimici naturali, fertilizatori, poluarea industrială etc) și pedologici (pH-ul și compoziția chimică a solului, dinamica apelor subterane și agresivitatea lor, mișcările solului, alunecările de teren etc.).

---

\* Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Institutul de Cercetări Interdisciplinare, Departamentul de Științe Exacte și Științe ale Naturii, Centrul Arheoinvest; ana.drob@uaic.ro, viorica\_18v@yahoo.com.

<sup>1</sup> SANDU 2008; SANDU *et al.* 2008: 256-266.

<sup>2</sup> MIRCEA *et al.* 2009: 201-207; MIRCEA *et al.* 2009a: 332-336; SANDU *et al.* 2010: 1054; SANDU *et al.* 2012: 495-500.

<sup>3</sup> MIRCEA *et al.* 2012: 1467-1474.

Astfel, în această lucrare sunt prezentate rezultatele analizelor OM și SEM-EDX efectuate pe un cap de bici de luptă din bronz (Pl. I) în vederea stabilirii tipului de aliaj, al modului de prelucrare și respectiv evoluția compoziției crustei de coroziune în perioada de zacere.

În ceea ce privește contextul arheologic al piesei, la începutul anului 2021 un colectiv din cadrul Institutului de Arheologie din Iași<sup>4</sup> a întreprins săpături de salvare în cadrul unor lucrări de extindere a magistralelor de gaze naturale, în Punctul *Șesul Târgului* din zona localității Podu Iloaiei. În urma acestor cercetări, în perimetrul afectat (aproximativ 1611 mp), a fost identificat un număr de 11 complexe arheologice, unele fiind datate în secolul al IV-lea d.Hr., aparținând culturii Sântana de Mureș – Cerneahov, iar alte complexe fiind încadrate diacronic în Evul Mediu (secolele XVI-XVII).

Complexele medievale sunt reprezentate de trei gropi menajere, care se aflau probabil la periferia sudică a unei așezări din aceeași perioadă, ce se întindea pe pantele Dealului Henci, la nord de lunca Bahluiului. În umplutura acestor gropi care au un inventar bogat și variat, alături de fragmentele ceramice au fost identificate și obiecte din fier sau os, monede și chiar un cap de bici de luptă din bronz. Deși, complexele arheologice au fost încadrate cronologic în sec. XVI-XVII, capul de bici din bronz are analogii bune în secolele XII-XIV<sup>5</sup>, fiind specific spațiului rusesc. Un obiect similar cu cel investigat în această lucrare a fost descoperit în localitatea Zlobinka, fiind rar atestate în afara Rusiei<sup>6</sup>, aspect care contribuie semnificativ la valoarea artefactului studiat.

## METODOLOGIE

Analizele de microscopie optică, utilizate pentru detalierea anumitor caracteristici ale obiectului studiat, stabilirea unor caracteristici legate de structură, precum și informații despre tipul și disponerea produșilor de coroziune, au fost realizate la mărimi de 50×, cu un aparat tip Zeiss Imager a1M, cu o camera încorporată de tip AXIOCAM, care utilizează un software AxionVisionRelease 4.7.1.

Pentru evidențierea caracteristicilor structurale și a compoziției elementale s-a utilizat un microscop electronic cu scanare SEM, model VEGA II LSH, produs în Cehia de firma TESCAN, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs în Germania de firma BRUKER/ROENTEC. Acest microscop dispune de un tun de electroni din tungsten, care poate obține o rezoluție de 3 nm la 30 KV, având o putere de mărire cuprinsă între 30 și 1.000.000× în modul „rezoluție”, tensiunea de accelerare între 200 V la 30 kV, viteza de scanare între 200 ns și 10 ms/pixel. Presiunea de lucru este mai mică de  $1 \times 10^{-2}$  Pa. Detectorul EDX utilizat pentru microanaliză permite măsurători cantitative fără să fie utilizate standarde specifice de calibrare. Are o arie activă de 10 mm<sup>2</sup>, analizând probe șlefuite sau cu suprafață neregulată. Analizele s-au realizat la mărimi cuprinse între 100× și 1000× cu detectorul BSE.

---

<sup>4</sup> Colectiv coordonat de CSI dr. Dan Aparaschivei, căruia îi mulțumim pe această cale pentru amabilitatea cu care ne-a pus la dispoziție piesa arheologică.

<sup>5</sup> POPOV 2018: 49-50; POPOV *et al.* 2020: 37.

<sup>6</sup> POPOV *et al.* 2020: 37, Fig. 34.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analiza prin microscopie optică a capului de bici a evidențiat crusta de coroziune discontinuă cu depozite de compuși chimici primari și secundari formați în fazele intermediare de alterare. Dintre aceștia, oxidul de cupru (cupritul) de culoare roșie<sup>7</sup> este prezent pe aproape toată suprafața (Pl. II.a-d). Carbonații sunt constituiți de malachitul<sup>8</sup> de culoare verde, care prezintă urmele unei texturi botrioide (Pl. II.a-d), fiind vizibil și azuritul<sup>9</sup> (Pl. II.b,d), de culoare albastruie, prezent pe unele zone ale crustei de coroziune. De asemenea, mediul depozițional a determinat și apariția clorurilor, reprezentate de atacamit<sup>10</sup>, identificabile sub forma unor zone mai albicioase (Pl. II.a-d). Din punct de vedere structural, obiectul nu prezintă iregularități de turnare, cum ar fi pori sau fisuri, nefiind identificate nici eventuale urme de utilizare și uzură<sup>11</sup>.

În timpul proceselor depoziționale, artefactele metalice suferă modificări cauzate de mediul de zăcere, acestea ducând la o serie de schimbări fizice și chimice<sup>12</sup>. În acest sens, pentru identificarea unor caracteristici arheometrice este necesară investigarea miezului metalic și a crustei de coroziune a obiectelor studiate<sup>13</sup>. Astfel, capul de bici de luptă supus investigațiilor elementale a fost studiat atât din perspectiva aliajului, fiind analizat miezul metalic, cât și a produșilor de coroziune, analizând suprafața obiectului.

Micrografiile SEM efectuate pentru miezul metalic indică o omogenitate foarte bună a aliajului, fără conglomerate de impurități (Pl. III.a,b), demonstrând o prelucrare bună a metalelor utilizate. În ceea ce privește morfologia suprafețelor, acestea sunt compacte, având o textură unitară, fără fisuri sau pori rezultați în urma turnării obiectului, aspect evidențiat la nivel macrostructural și prin analiza de microscopie optică (Pl. III.c-f).

Elementele din mediul de zăcere (oxigenul dispersat în sol, alături de anionii clorură, carbonat etc.) au interacționat cu metalele din aliajul de bază, ceea ce a condus la formarea compușilor chimici primari și secundari, sub formă de depozite de coroziune, cu distribuții zonale. De asemenea, din mediul depozițional, în urma contactului cu alte materiale, au fost preluate și integrate în stratul extern al crustei de coroziune microstructuri care au condus la discontinuitatea crustei de coroziune.

Analiza compozițională a capului de bici de luptă a dus la identificarea elementelor chimice prezente în aliaj, precum și a celor provenite din procesele post-depoziționale, reprezentate de crusta de coroziune, dar și de contaminările cu solul (Tabel 1).

În acest sens, analiza EDX a aliajului s-a realizat direct pe piesă prin curățarea urmei unei loviri accidentale recente (zgârietură), pe două zone. Prima dintre acestea (1110) a indicat faptul că obiectul a fost realizat din cupru (81%) cu staniu (4%), având și o cantitate apreciabilă de plumb (8%). Cea de-a doua analiză (1112) a evidențiat, pe lângă metalele principale din aliaj, și prezența unor elemente urmă precum arsenul (0.9%) și fierul (1%), provenite din minereurile utilizate, cantitatea acestor fiind insuficientă pentru a indica o aliere intenționată. Concentrația de plumb de

---

<sup>7</sup> BARON, MIAZGA, NOWAK 2014: 334; MIRCEA *et al.* 2012: 1472.

<sup>8</sup> BARON, MIAZGA, NOWAK 2014: 335.

<sup>9</sup> MIRCEA *et al.* 2012: 1467.

<sup>10</sup> PAPADOPOULOU, VASSILIOU 2021: 236, Tabel 4.

<sup>11</sup> BARON *et al.* 2020: 7, Fig. 5.

<sup>12</sup> MIRCEA *et al.* 2012: 1467.

<sup>13</sup> SANDU *et al.* 2012a: 1651.

peste 5% din aliaj arată o intenționalitatea alierii<sup>14</sup>, fiind acceptat faptul că adăugarea plumbului în cantități mici scade punctul de topire al aliajului și crește fluiditatea metalului, făcând tunarea mai eficientă. Cu toate acestea, alierea cu o cantitate apreciabilă de plumb (>20%) duce la casarea cu ușurință a obiectului din cauza solubilității scăzute a plumbului în cupru, ceea ce determină segregarea în zone multiple, provocând eterogenitatea aliajului<sup>15</sup>.

Analiza elementală a suprafețelor a confirmat observațiile macroscopice, fiind identificate elemente specifice produșilor de coroziune<sup>16</sup> precum carbonul, clorul, sulful și oxigenul. Aceste elemente sunt prezente în toate cele trei zone de analiză a crustei de coroziune, provenind din cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malachit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$ ), azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), atacamit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) și broncantit<sup>17</sup> ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ). Deși, broncantitul nu a fost identificat în analiza macroscopică, compoziția elementală a demonstrat prezența acestui sulfat pe suprafața buzduganului. Pe lângă elementele produșilor de coroziune, au fost identificate și cele din contaminarea cu solul în timpul proceselor depoziționale, precum fosforul, aluminiul, siliciul, magneziul și fierul<sup>18</sup>. Deși, în compoziția chimică a piesei a fost identificat fierul într-o concentrație de 1%, valorile obținute în cazul suprafeței sunt mult mai ridicate, ajungând până la 2%, acestea fiind rezultatul contaminării cu mediul depozițional.

## CONCLUZII

Analizele efectuate în cadrul acestui studiu, deși au permis obținerea unor informații importante cu privire la aliajul utilizat la realizarea capului de bici de luptă, nu au condus și la evidențierea unor date sigure legate de zona de proveniență a materiilor prime. Cu toate acestea, analiza elementelor prezente în aliaj ar indica, conform studiilor efectuate până acum, faptul că minereurile nu provin din minele din Balcani sau Centrul Europei<sup>19</sup>, ceea ce întărește analogiile stabilite pe baza formei, fiind necesară căutarea sursei de materie primă în estul Europei. Inițierea unui astfel de demers va necesita realizarea unor investigații complementare, în special analiza izotopilor de plumb, care oferă date precise cu privire la zona de proveniență a zăcămintelor metalifere utilizate în realizarea artefactului.

	Cu	Sn	Pb	As	Fe	Cl	S	P	Si	Al	Mg	C	O
Miez 1110	81.30	4.08	8.15	0	0	2.33	0	0	0	0	0	0.32	3.81
Miez 1112	77.53	3.88	4.71	0.92	1.06	4.08	0	0	0	0	0	0	7.80
Zona 1 (coroziune)	49.73	0	0	0	0	8.49	1.62	0.55	3.73	1.02	0.69	6.89	27.26
Zona 2 (coroziune cu metal)	74.85	3.59	2.06	0	0	2.00	0.50	0.36	1.25	0.59	0	4.98	9.80
Zona 3 (coroziune cu metal)	60.51	1.36	1.78	0	2.27	9.47	0,43	0.28	1.90	0.64	0.29	4.54	16.53

Tabel 1. Compoziția elementală a capului de bici de luptă în procente (%).

<sup>14</sup> PERNICKA 2014: 256.

<sup>15</sup> MONTERO *et al.* 2003: 39.

<sup>16</sup> MIRCEA *et al.* 2012: 1473.

<sup>17</sup> PAPADOPOULOU, VASSILIOU 2021: 236, Tabel 4.

<sup>18</sup> MIRCEA *et al.* 2012: 1472.

<sup>19</sup> MARCOUX *et al.* 2002; LING *et al.* 2014; PERNICKA, LUTZ, STÖLLNER 2016; MÖDLINGER, TREBSCHKE 2020; MÖDLINGER, TREBSCHKE, SABATINI 2021.

## ACKNOWLEDGEMENT

“Această lucrare a fost cofinanțată din Fondul Social European, prin Programul Operațional Capital Uman, proiect numărul POCU/993/6/13/153322 << Suport educațional și formativ pentru doctoranzi și tineri cercetători în pregătirea inserției în piața muncii >>”.

## BIBLIOGRAFIE

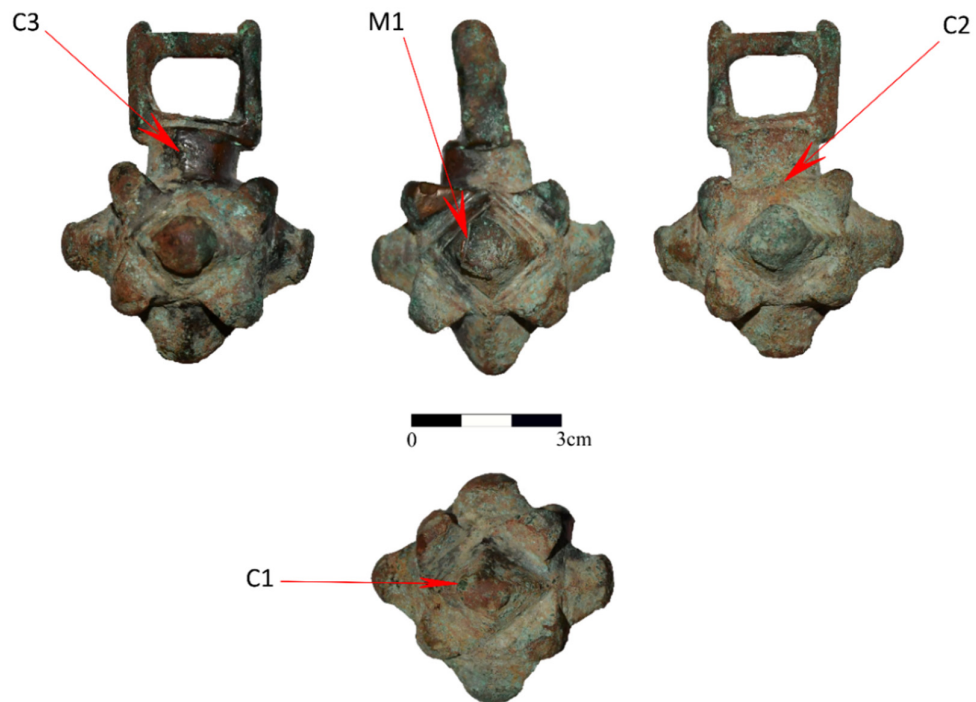
- BARON, MIAZGA, NOWAK 2014 Baron, J., Miazga, B., Nowak, K., *Functions and contexts of Bronze Age metal casting moulds from Poland*, in: *Bulletin de la Société préhistorique française*, 111(2), 325-338.
- LING *et al.* 2014 Ling, J., Stos-Gale, Z., Grandin, L., Billström, K., Hjärthner-Holdar, E., Persson, P.-O., *Moving metals II: provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotope and elemental analyses*, in: *Journal of Archaeological Science*, 41, 106-132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2013.07.018>.
- MARCOUX *et al.* 2002 Marcoux, E., Grancea, L., Lupulescu, M., Milési, J. P., *Lead isotope signatures of epithermal and porphyry-type ore deposits from the Romanian Carpathian Mountains*, in: *Mineralium Deposita*, 37, 173-184. <https://doi.org/10.1007/s00126-001-0223-x>.
- MIRCEA *et al.* 2012 Mircea, O., Sandu I., Vasilache V., Sandu A. V., *Study of the Atypical Formations in the Corrosion Bulks of an Ancient Bronze Shield, by Optical and Electron Microscopy*, in: *Microscopy Research and Technique*, 75(11), 1467-1474. <https://doi.org/10.1002/jemt.22090>.
- MIRCEA *et al.* 2009 Mircea, O., Sârghie, I., Sandu, I., Quaranta, M., Sandu, A. V., *The study of some textile impressions from the bulk of the iron artefacts by means of the complementary analytical techniques*, in: *Revista de Chimie*, 60(2), 201-207.
- MIRCEA *et al.* 2009a Mircea, O., Sârghie, I., Sandu, I., Ursachi, V., Quaranta, M., Sandu, A. V., *Study of Some Atypical Degradation Processes of an Iron Archeological Piece*, in: *Revista de Chimie*, 60(4), 332-336.
- MÖDLINGERA, TREBSCHÉ 2020 Mödlingera, M., Trebscheb, P., *Archaeometallurgical investigation of a Late Bronze Age hoard from Mahrsdorf in Lower Austria*, in: *Journal of Archaeological Science: Reports*, 33, 102476; <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102476>.
- MÖDLINGER, TREBSCHÉ, SABATINI 2021 Mödlinger, M., Trebsche, P., Sabatini, B., *Melting, smelting, and recycling: A regional study around the Late Bronze Age mining site of Priggwitz-Gasteil, Lower Austria*, in: *PLoS ONE*, 16(7), 0254096; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254096>.
- PAPADOPOULOU, VASSILIOU 2021 Papadopoulou, O., Vassiliou, P., *The Influence of Archaeometallurgical Copper Alloy Castings Microstructure towards Corrosion Evolution in Various Corrosive Media*, in: *Corrosion and materials degradation*, 2(2), 227-247. <https://doi.org/10.3390/cmd2020013>.

- PERNICKA 2014 Pernicka, E., *Provenance Determination of Archaeological Metal Objects*, in: Roberts, B. W., Thornton, C. P. (eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective*, Springer Publishing House, New York, 239-268.
- PERNICKA, LUTZ, STÖLLNER 2016 Pernicka, E., Lutz, J., Stöllner, T., *Bronze Age Copper Produced at Mitterberg, Austria, and its Distribution*, in: *Archaeologica Austriaca*, 100, 19-55. <https://doi.org/10.1553/archaeologia100s19>.
- POPOV 2018 Popov, S., *Maces from the National Institute of Archaeology with Museum in Sofia, Bulgaria*, in: *Пловдивски исторически форум/Plovdivski istoricheski forum*, II, 1(3), 36-59.
- POPOV *et al.* 2020 Попов, С., Шинаков, Е., Пискунов, В., *Булавы и кистени на северечерниговского княжества в контексте военно-политической географии / Popov, S., Shinakov, E., Piskunov, V., Maces and kistens in the North of Thechernigov Principality in the context of military-political geography*, in: *Пловдивски исторически форум, година IV(2)/Plovdivski istoricheski forum*, IV(2), 18-63.
- SANDU 2008 Sandu, I., *Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural*, vol. I, Ed. Univ. Universității "Alexandru Ioan Cuza", Iași.
- SANDU *et al.* 2012 Sandu I., Aparaschivei, D., Vasilache, V., Sandu, I. G., Mircea, O., *The Archaeometric Characteristics of some Ancient Medical Instruments from the Moesia Inferior Roman Province, Revealed by SEM/EDX and  $\mu$ -FTIR*, in: *Revista de Chimie*, 63(5), 495-500.
- SANDU *et al.* 2012a Sandu, I. G., Mircea, O., Vasilache, V., Sandu, I., *Influence of Archaeological Environment Factors in Alteration Processes of Copper Alloy Artifacts*, in: *Research Microscopy and Technique*, 75(12), 1646-1652. <https://doi.org/10.1002/jemt.22110>.
- SANDU *et al.* 2010 Sandu, I., Mircea, O., Sandu, A. V., Sarghie, I., Sandu, I. G., Vasilache, V., *Non-invasive Techniques in the Analysis of Corrosion Crusts formed on Archaeological Metal Objects*, in: *Revista de Chimie*, 61(11), 1054-1058.
- SANDU *et al.* 2008 Sandu, I., Ursulescu, N., Sandu, I. G., Bounegru, O., Sandu, I. C. A., Alexandru, A., *The pedological stratification effect of corrosion and contamination products on byzantine bronze artefacts*, in: *Corrosion Engineering Science and Technology*, Maney Publishing, 43(3), 256-266. <https://doi.org/10.1179/174327807X234688>.

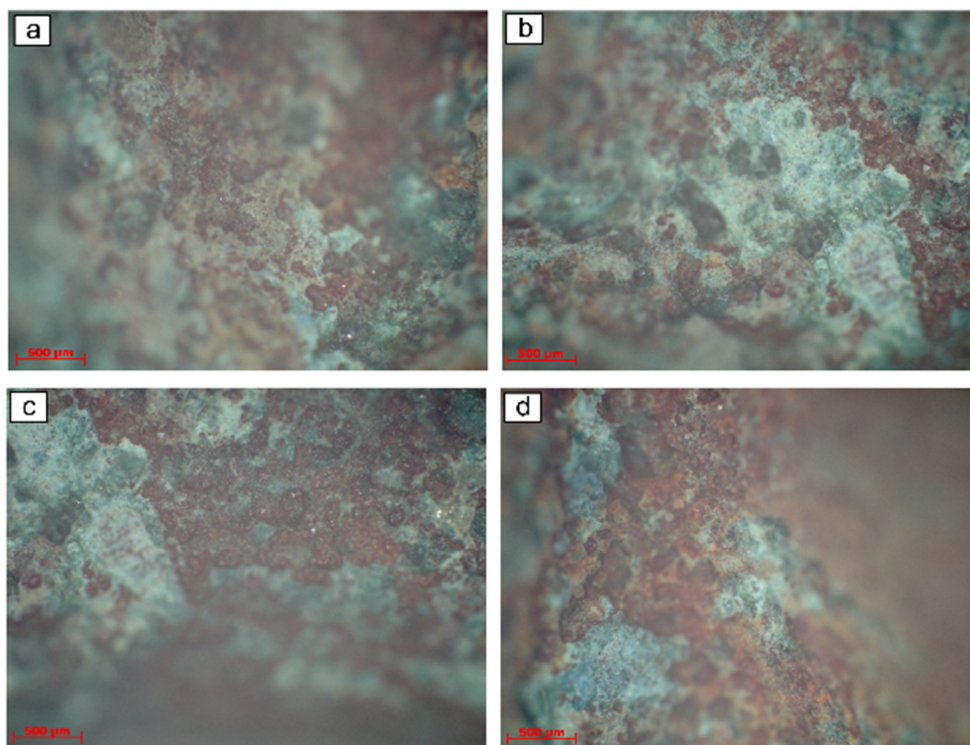
#### LIST OF ILLUSTRATIONS

Table 1. Elemental composition of the battle whip head in percentage (%);

- Pl. I. The analyzed battle whip head and sampling areas: C1-corrosion 1; C2-corrosion 2; C3-corrosion 3; M1-core;
- Pl. II. Optical microscopy images of the analyzed battle whip head: a-d corrosion products (50 $\times$  magnification);
- Pl. III. Micrographs of the analysis areas of the battle whip head (consisting of backscattered electrons, at different sizes): a, b. Core (a-700 $\times$ BSE/1110; b-700 $\times$ BSE/1112); c, d. Corrosion-zone 2 (c-100 $\times$ BSE; d-200 $\times$ BSE); e-f. Corrosion-zone 3 (e-300 $\times$ BSE; f-500 $\times$ BSE).

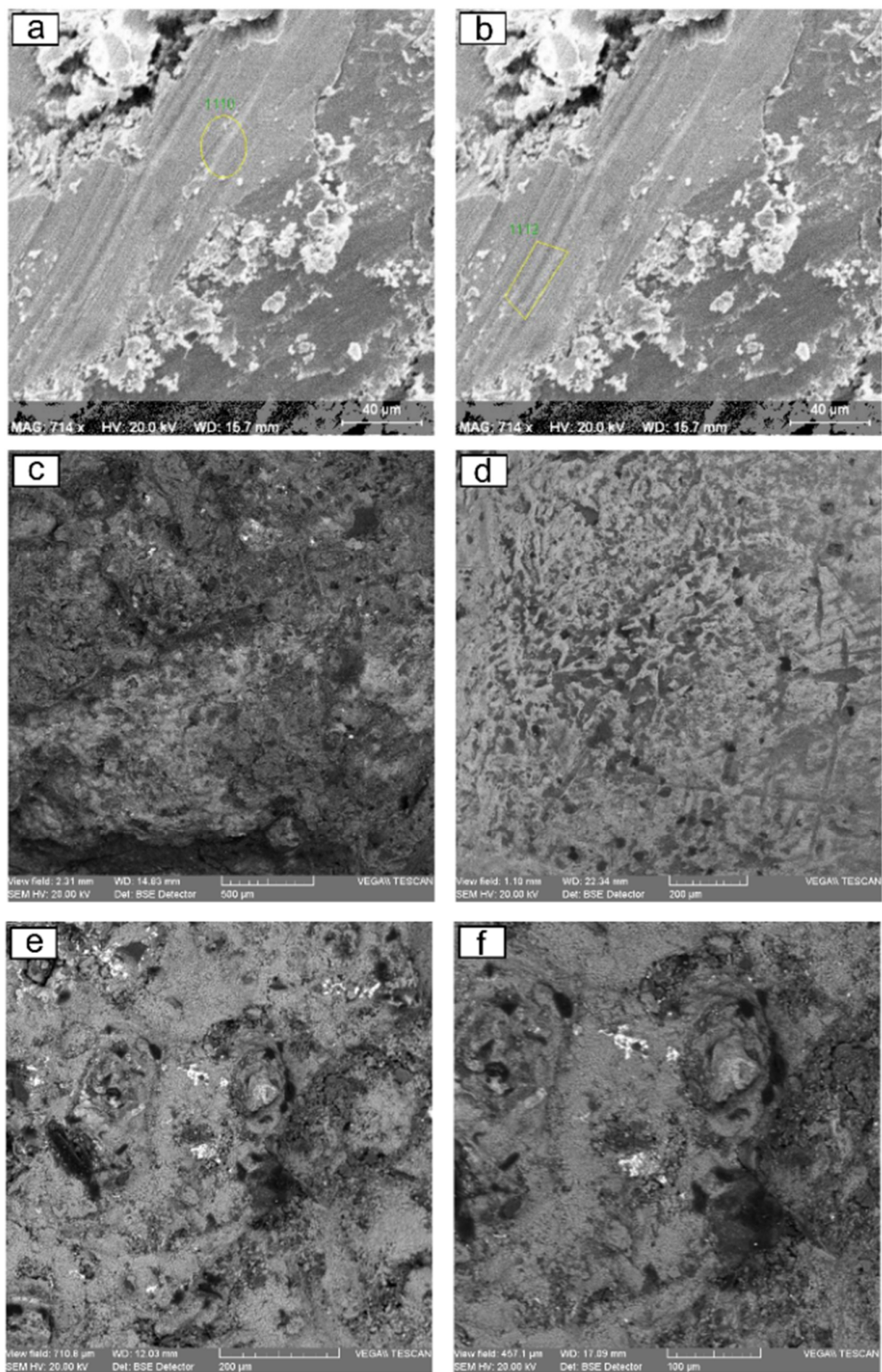


Pl. I. Capul de bici de luptă analizat și zonele de prelevare ale probelor:  
C1-coroziune 1; C2-coroziune 2; C3-coroziune 3; M1-miez.



Pl. II. Imagini de microscopie optică a capului de bici de luptă analizat:  
a-d produși de coroziune (mărire de 50×).





Pl. III. Micrografii ale zonelor de analiză ale capului de bici de luptă (constituite de electronii retrodifuzaji, la diferite mărimi): a, b. Miez (a-700x BSE/1110; b-700x BSE/1112); c, d. Coroziune-zona 2 (c-100x BSE; d-200x BSE); e-f. Coroziunea-zona 3 (e-300x BSE; f-500x BSE).