

# AUTENTIFICAREA A DOUĂ BRĂȚĂRI ANTICE IMPLICÂND TEHNICA SEM-EDX

DE

VIRGIL MIHAILESCU – BÎRLIBA\*, STELA CHEPTEA\*\*,  
ION SANDU\*\*\*, VIORICA VASILACHE\*\*\*

## Abstract:

*During archaeological excavations we uncovered two bracelets from the fourth century AD. The first one is of iron and was found in the necropolis of Braniște (Nemțișor village, Vânători-Neamț commune, Neamț County), belongs to the Carpathian Tumuli Culture. The second bracelet is of bronze and was found in Hârlău (Iași county), the Culture Sântana de Mureș – Černjachow habitation level. These bracelets were studied by the SEM-EDX technique, which allowed identification of the chemical elements in the patina and of the base alloy from the contaminated or alloy.*

*The two bracelets, somewhat similar structural-functionally and as dimensions and the material came from areas very close to each other (Central Europe and possibly Altântepe-Dobrudja?), but from different ores.*

**Keywords:** *bracelet, necropolis, burial tumulus, Carpathian Tumuli Culture, Sântana de Mureș – Černjachow Culture.*

## 1. INTRODUCERE

Artefactele metalice, descoperite în siturile arheologice, ridică importante probleme legate de natura și compoziția materialelor, proveniența minereurilor de bază, perioada și tehnologia punerii în operă, atelierul, arealul geografic de utilizare etc. Pe aceste considerente, arheologul apelează de cele mai multe ori la laboratoare specializate cu tehnici moderne de investigare, care permit evidențierea unor caracteristici arheometrice. Astfel, prin expertiza de autentificare se obțin o serie de atribute ce răspund la problemele menționate mai sus. Utilizarea microscopiei electronice de baleiaj (SEM), cuplată cu spectrometria de raze X (EDX) conduce la obținerea unor date experimentale foarte importante legate de structurile de suprafață (patina reziduală, păstrată după operațiile de curățare și combinațiile rezultate după perioada de îngropare a piesei din fier și respectiv după abandon a piesei din bronz) și de cele de interior, analizate în secțiune transversală sau în zonă curățată mecanic (polizare sau pilire). Această tehnică este des utilizată în acest scop<sup>1</sup>.

---

\*Institutul de Arheologie Iași, vmbinst@yahoo.com.

\*\*Centrul de istorie și civilizație europeană – Iași.

\*\*\*Universitatea „Al. I. Cuza” Iași, Platforma Interdisciplinara ARHEOINVEST, sandu\_i03@yahoo.com; viorica\_18v@yahoo.com.

<sup>1</sup>I. G. Sandu, S. Stoleriu, I. Sandu, M. Brebu, A. V. Sandu, *Authentication of ancient bronze coins by the study of the archaeological patina. I. Composition and structure*, in *Revista de chimie*, 56, 2005, 10, pp. 981–994; I. Sandu, N. Ursulescu, I. G. Sandu, O. Bounegru, I. C. A. Sandu, A. Alexandru, *The pedological stratification effect of corrosion and contamination products on byzantine bronze artefacts*, in *Corrosion Engineering Science and Technology*, Maney Publishing, 43, 2008, 3, pp. 256–266; I. Sandu, O. Mircea, I. Sârghie, A. V. Sandu, *Study of Some Atypical Formations from the Bulk of the Iron Artefacts by Means of the Complementary Analytical Techniques*, in *Revista de chimie*, 60, 2009, 10, pp. 1016–1024; I. Sandu, O. Mircea, A. V. Sandu, I. Sârghie, I. G. Sandu, V. Vasilache, *Non-invasive Techniques in the Analysis of Corrosion Crusts formed on Archaeological Metal Objects*, in *Revista de chimie*, 11, 2010, pp. 1054–1058; O. Mircea, I. Sârghie, I. Sandu, M. Quaranta, A. V. Sandu, *The study of some textile impressions from the bulk of the iron*

În acest sens, lucrarea prezintă compoziția structurilor de suprafață și de interior a două brățări din secolul al IV-lea p.H, obținută prin tehnica SEM-EDX, care permite evidențierea unor atribute de autentificare, analizate în cadrul contextului arheologic de la îngropare/abandon în cele două situri.

## 2. CONTEXTUL ARHEOLOGIC ȘI PREZENTAREA BRĂȚĂRILOR

Cu toate că pot fi datate aproximativ în aceeași secvență temporală (secolul al IV-lea p.H), cele două brățări luate în studiu au origini diferite și au fost atribuite, după cum vom prezenta în continuare, unor arii culturale distincte.

Prima piesă (Fig. 1) este inedită și a fost descoperită în anul 1982, cu prilejul săpăturilor sistematice întreprinse în cimitirul din locul cunoscut de către localnici sub numele de „Branîște” (satul Nemțișor, com. Vânători-Neamț, jud. Neamț), situat pe terasa secundară a râului Ozana<sup>2</sup>.

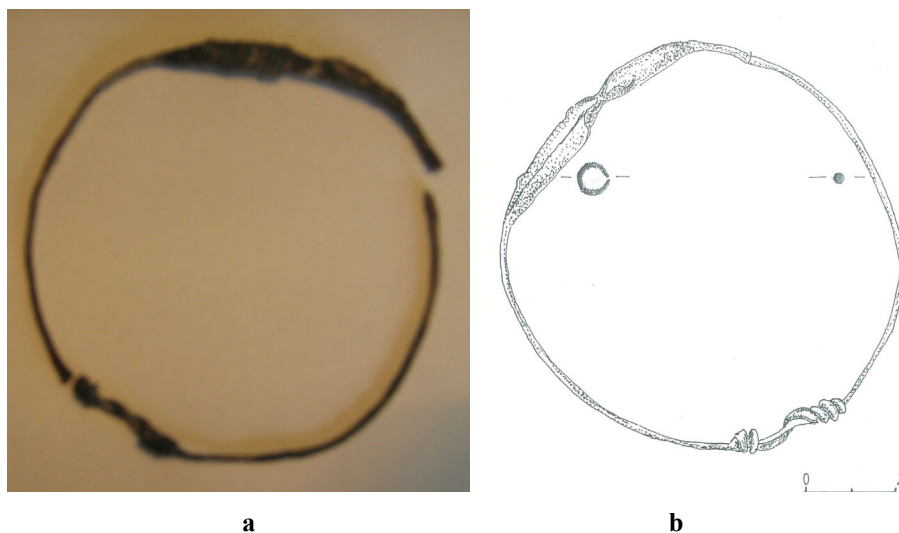


Fig. 1. Brățara de fier de la Branîște: a – fotografie; b – desen.

Brățara respectivă a fost folosită, cel mai probabil, pentru împodobirea brațului posesorului/poseoarei<sup>3</sup>. Ea are o formă circulară, a fost confecționată dintr-o bandă subțire de fier (rotundă în secțiune) și căruia, prin batere, în zona sa mediană, i s-a dat un aspect tubular (ca un „buzunar”); în partea opusă, cele două capete sunt „petrecute și înfășurate” și se închid printr-o torsionare inegală, cu patru și, respectiv, două spire (*Armring aus rundem Bronzedraht mit verflochtenen Enden*). Starea de conservare este mediocră, întrucât arderea secundară din timpul ceremoniei funerare și coroziunea din perioada zacerii în sol au condus la deteriorarea și degradarea sistemului de prindere și a porțiunii cu secțiune tubulară<sup>4</sup>.

Datele tehnice ale piesei sunt următoarele: diametrul (ușor deformat) – 90 mm × 85 mm; diametrul bandei (neuniform) – 2 mm; diametrul maxim al „buzunarului” – 7 mm; greutatea – 7,34 g. Piesa se află în posesia Muzeului de Istorie din Piatra Neamț, cu numărul de inventar 28269.

*artefacts by means of the complementary analytical techniques*, in *Revista de chimie*, 60, 2009, 2, pp. 201–207; O. Mircea, I. Sârghie, I. Sandu, V. Ursachi, M. Quaranta, A. V. Sandu, *The study of some atypical degradation processes of an iron archaeological piece*, in *Revista de chimie*, 60, 2009, 4, pp. 332–336;

<sup>2</sup> V. Mihailescu-Bîrliba, *Un nouveau groupe culturel sur le territoire de Roumanie. Les fouilles de Branîște – Nemțișor (com. de Vânători, dép. de Neamț)*, in *Dacia. Recherches et Découvertes Archéologiques en Roumanie (Dacia)*, N.S., XXIV, 1980, pp. 180–207; idem, *Ethnic Elements in “the Carpathian Tumuli Culture”*, in *Archaeological “Objectivity” in Interpretation, The World Archaeological Congress, 1–7 September 1986*, vol. I, Southampton, 1986, 10 p. + 5 pl.; idem, *The Carpathian barrows culture/Cultura tumulilor carpatici*, in *Acta Musei Porolissensis (ActaMP)*, 21, 1997, pp. 833–878.

<sup>3</sup> Deoarece nu s-au determinat încă resturile osoase apărute în complexul arheologic menționat mai jos (tumulul nr. 9) nu suntem în măsură să distingem sexul defunctului.

<sup>4</sup> Restaurarea și conservarea a fost efectuată de către doamna Dorina Părpăuță, în cadrul Laboratorului zonal al Muzeului de Istorie a Moldovei – Iași.

Această piesă a fost descoperită în groapa nr. 3 din tumulul nr. 9, unde a fost asociată cu fragmente ceramice de la mai multe vase lucrate fie cu mâna, fie cu roata olarului sau de la amfore de import, precum și de câteva resturi neidentificabile de la unele obiecte de bronz distruse prin ardere pe rugul funerar.

Inițial, necropola de la „Braniște” a fost alcătuită din 34 de movile funerare, din care s-au cercetat 21 între anii 1974 și 1992. În majoritate covârșitoare, cei decedați au fost incinerați pe loc, iar resturile de la rug, precum și defuncții au fost acoperiți cu „mantaua” tumulului. Multe dintre obiectele depuse ca ofrande sau care au aparținut celor înmormântați nu s-au păstrat sau au fost puternic deteriorate prin ardere (în cadrul unui complicat ritual de înmormântare), fapt constatat și în cazul de față.

Monumentele funerare din cimitirul de la „Braniște” au fost datate aproximativ în secolul al IV-lea p.Chr. și au fost atribuite **Culturii tumulilor carpatici**<sup>5</sup>.

Cea de-a doua brățară (Fig. 2) a fost recuperată în timpul săpăturilor arheologice de la Curtea domnească din Hârlău<sup>6</sup>, desfășurate în cursul anului 1970.

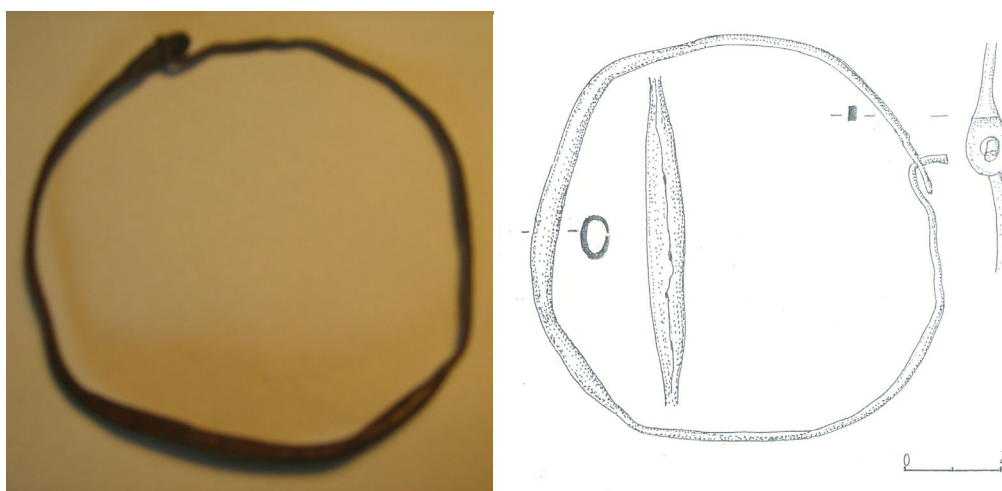


Fig. 2. Brățara de bronz de la Hârlău: a – fotografie; b – desen.

După cum s-a subliniat, cele două piese (cea de „Braniște” și cea de la Hârlău) au unele trăsături distinctive, constatate mai cu seamă în descrierea lor structural-funcțională. Astfel, brățara găsită la Hârlău este din bronz, de asemenea de formă circulară, fiind confecționată dintr-o bandă subțire, însă, de această dată, rectangulară în secțiune. În zona sa mediană, tot prin batere, a căpătat un aspect tubular, ca un „buzunar”, după cum s-a sesizat și în cazul precedent. Podoaba se închidea printr-un sistem format la un capăt dintr-o „ureche”, fabricată prin laminare și ciocănire, iar la celălalt, prin îndoirea sub formă de cârlig a bandei, care putea trece astfel prin orificiul existent în „urechea” amintită din capătul opus (*Armring mit birnenförmigen Öse und Haken*).

Datele sale tehnice sunt următoarele: diametrul (ușor deformat) – 90 mm × 85 mm; grosimea bandei – 3 mm; diametrul maxim al „buzunarului” – 8 mm × 5 mm; greutatea 13,75 g<sup>7</sup>. Piesa este deținută de către Muzeul de Istorie a Moldovei din Iași, cu numărul de inventar 23235.

Această brățară, de la Hârlău, a fost descoperită în secțiunea nr. II, caroul 12, la adâncimea de 0,60 m (situată „spre vest de la zidul de est al casei”), într-un strat de locuire (cu ceramică caracteristică) care a putut fi încadrat în secolul al IV-lea p.Chr., atribuit de această dată **Culturii Sântana de Mureș – Černjachow**<sup>8</sup>.

Cele două brățări au fost analizate prin tehnica microscopiei electronice de baleiaj, cuplată cu spectrometria de raze X, luând în discuție pentru fiecare brățară două zone: una cu patina de vechime reziduală și cealaltă curățată mecanic.

<sup>5</sup> V. Mihailescu-Bîrliba, *Noi date privind Cultura tumulilor carpatici în România*, în *Studii și Cercetări de Istorie Veche și Arheologie (SCIVA)*, 48, 1997, 3, pp. 207–241; idem, *Die Karpatische Hügelgräberkultur in Rumänien*, în vol. *Na granicach antycznego świata. Sytuacja kulturowa w południowo-wschodniej Polsce i regionach sąsiednich w młodszyim okresie przedrzymskim i okresie rzymskim. Materiały z konferencji – Rzeszów, 20–21 XI 1997*, (eds. S. Czopek, A. Kokowski), Rzeszów, 1999, pp. 313–332.

<sup>6</sup> S. Cheptea, *Un oraș medieval Hârlău*, în col. *Românii în istoria universală*, vol. 80, Iași, 2000, p. 18 și fig. 5/3.

<sup>7</sup> De această dată piesa este mai bine conservată și se observă cu destulă claritate alăturarea și închiderea celor două foi ale tablei prin care s-a realizat „buzunarul”.

<sup>8</sup> S. Cheptea, op. cit. (n. 6), p. 18.

### 3. PARTEA EXPERIMENTALĂ. ANALIZA SEM-EDX

În analiză s-a utilizat un microscop electronic cu scanare, SEM model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania.

Microscopul, controlat integral prin computer, dispune de un tun de electroni cu filament din tungsten, ce poate obține o rezoluție de 3nm la 30kV, având putere de mărire între 30X și 1.000.000X în modul operare „rezoluție”, tensiunea de accelerare între 200 V la 30 kV, viteza de scanare între 200 ns și 10 ms pe pixel. Presiunea de lucru este mai mică de  $1 \times 10^{-2}$  Pa. Imaginea obținută (microfotografia) poate fi constituită de electronii secundari (SE) sau electroni retrodifuzati (BSE).

Quantax QX2 este un detector EDX folosit pentru micro-analiza calitativă și cantitativă. Detectorul EDX este de generația a III-a, tip X-flash, care nu are nevoie de răcire cu azot lichid și este de cca. 10 ori mai rapid decât detectorii convenționali Si(Li).

Tehnica, alături de vizualizarea microfotogramei, permite redarea imaginii cu maparea (dispunerea) atomilor pe suprafața cercetată, iar în baza spectrului de raze X determinarea compoziției elementale (în procente gravimetrice sau molare, a unei microstructuri sau a unei zone selectate și evaluarea variației compoziției de-a lungul unui vector dispus în aria sau secțiunea analizată).

### 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În figurile 3 și 4 se prezintă microfotografiile SEM a celor două brățări cu zonele analizate.

Brățara din fier (Fig. 3) are o patină reziduală, bine conservată prin pasivare chimică, cu mici pete oxidice inerte, neevolutive. Zona polizată arată ca o structură fibroasă, rezultată în urma prelucrării mecanice.

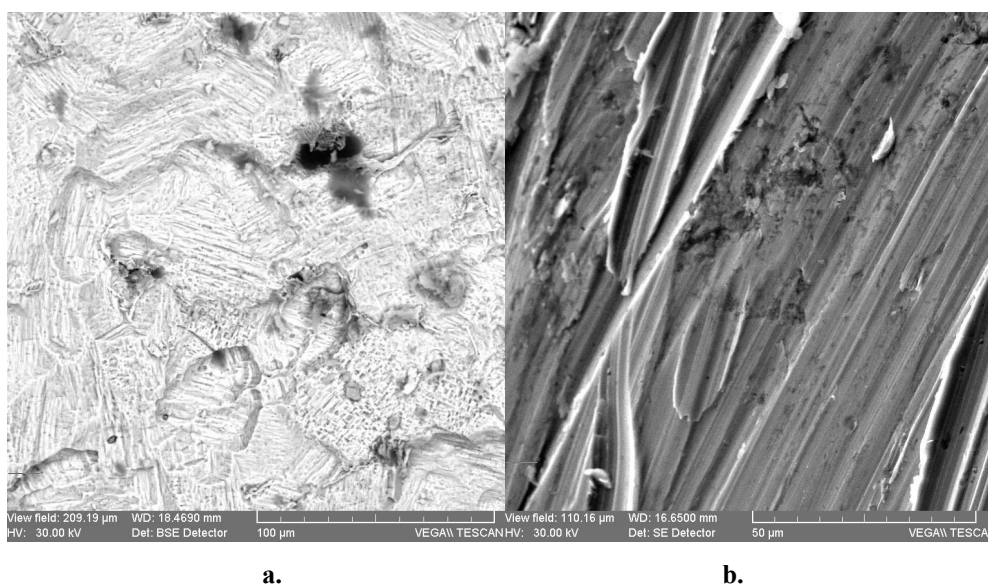
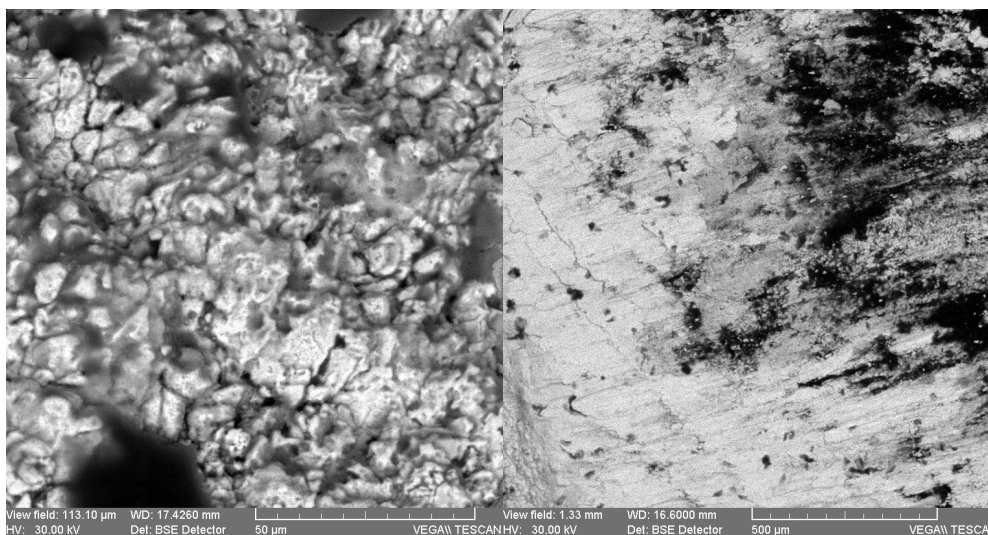


Fig. 3. Microfotografia SEM a brățării de fier de la Braniște:  
Structura de suprafață a patinei reziduale; b. Zona curățată mecanic.

În schimb, brățara din bronz (Fig. 4) are o patină reziduală solzoasă, cu cracluri fine și crevase rezultate prin atac pitting. Zona polizată înfățișează o structură craclată, mozaicată, ca și prezența unor formațiuni extinse de compuși ai cuprului, care demonstrează o continuitate a fisurilor sub patina de vechime și penetrabilitatea efectelor de degradare din perioada de zacere.

În tabelele 1 și 2 se prezintă compoziția chimică procentuală gravimetrică și atomică a patinei reziduale rezultată în urma operațiilor de curățare și pasivare chimică, respectiv, compoziția aliajului de bază a brățării de fier de la Braniște.



a.

b.

Fig. 4. Microfotografia SEM a brățării de bronz de la Hârlău:  
a. Structura de suprafață a patinei reziduale; b. Zona curățată mecanic.

Tabelul 1

Compoziția chimică procentuală (gravimetrică și atomică)  
a structurilor de suprafață ale brățării de fier de la Braniște.

Element	[norm. wt. – %]	[norm. at. – %]	Error in %
Iron	94,71757	84,39082	2,912717
Aluminium	1,627187	3,000788	0,13516
Carbon	2,753779	11,40813	0,515814
Silicon	0,471947	0,836133	0,057559
Nickel	0,42952	0,364132	0,045172

Tabelul 2

Compoziția chimică procentuală (gravimetrică și atomică)  
a aliajului de bază a brățării de fier de la Braniște.

Element	[norm. wt. – %]	[norm. at. – %]	Error in %
Iron	97,234880	90,82670	3,010705
Aluminium	0,001031	0,15510	0,060334
Carbon	1,746652	7,58610	0,430256
Silicon	0,455094	0,84734	0,056822
Nickel	0,562343	0,58476	0,054475

Se poate observa că patina conține o cantitate mai mare de aluminiu, siliciu și carbon, rezultată din procesele de contaminare și monolitizare superficială cu componenți din solul de zAcere, iar nichelul fiind din aliere, alături de o parte din carbon și siliciu. Aliajul, prin compoziție este din Europa centrală – Silezia.

În tabelele 3 și 4 se prezintă compoziția chimică procentuală gravimetrică și atomică a patinei de vechime rămasă după o curățare superficială, respectiv, compoziția aliajului de bază a brățării de bronz de la Hârlău.

Tabelul 3

Compoziția chimică procentuală (gravimetrică și atomică)  
a structurilor de suprafață (patina de vechime) ale brățării de bronz de la Hârlău.

Element	[norm. wt. – %]	[norm. at. – %]	Error in %
Copper	67,70427	36,53048	2,025703
Tin	2,536673	0,732664	0,13024
Iron	0,307422	0,188739	0,042638
Oxygen	18,27805	39,17002	3,44467

Tabelul 3 (continuare)

Carbon	5,883042	16,79385	1,628132
Silicon	1,004869	1,226747	0,096146
Aluminium	2,188266	2,780744	0,183567
Sulfur	0,544263	0,581958	0,059739
Chlorine	0,442327	0,427782	0,05258
Magnesium	1,110813	1,567013	0,136102

Tabelul 4

Compoziția chimică procentuală (gravimetrică și atomică)  
a aliajului de bază a brățării de bronz de la Hârlău.

Element	[norm. wt. – %]	[norm. at. – %]	Error in %
Copper	67,23237	33,20543	1,944083
Tin	1,211933	0,320413	0,071393
Iron	1,097968	0,617034	0,060844
Nickel	0,788244	0,421493	0,052413
Oxygen	16,111	31,60368	2,727928
Carbon	12,49779	32,65677	2,184018
Silicon	0,606424	0,677662	0,062132
Aluminium	0,315868	0,367415	0,050388
Sulfur	0,081013	0,079292	0,031068
Chlorine	0,057394	0,050809	0,029458

Și în cazul brățării de bronz, se poate sesiza că patina conține o cantitate mai mare de oxigen, aluminiu, siliciu, sulf și clor, o excepție făcând magneziul care îl regăsim doar aici, rezultată din procesele de contaminare și monolitizare superficială cu componenți din solul de zacere. Aliajul de bază provine tot din zona central-europeană sau Dobrogea (Altân-tepe ?), lucru demonstrat de prezența nichelului și a fierului alături de cupru și staniu.

## CONCLUZII

Cele două brățări, confecționate din aliaje diferite, au caracteristici structural-funcționale și dimensionale oarecum apropiate, mai mult, ele aparțin aceleiași perioade cronologice, iar aliajul de bază are aceeași zonă de proveniență (Europa centrală), dar din minerale diferite. Dacă brățara din fier a ajuns în sit în urma procesului funerar de ardere pe rug, cea de bronz, descoperită într-o locuință, a fost abandonată fără a i se cunoaște mai multe detalii arheologice.

Datele obținute prin SEM-EDX au permis stabilirea elementelor de contaminare din patină și a celor de aliere din metalul de bază.

### ILLUSTRATION LIST

Fig. 1. Bracelet of iron from Braniște: a – photo, b – drawing.

Fig. 2. Bracelet of bronze from Hârlău: a – photo, b – drawing.

Fig. 3. SEM photomicrograph of the iron bracelet from Braniște: a. Structure surface residual patina, b. The area mechanically cleaned.

Fig. 4. SEM photomicrograph of the bronze bracelet from Hârlău: a. Structure of residual surface patina, b. The area mechanically cleaned.

### LIST OF TABLES

Table 1. Chemical composition in percentage (weight and atomic) of the surface structures of the iron bracelet from Braniște.

Table 2. Chemical composition in percentage (weight and atomic) of the base alloy of the iron bracelet from Braniște.

Table 3. Chemical composition in percent (weight and atomic) of the surface structure (old patina) of the bronze bracelet from Hârlău.

Table 4. Chemical composition in percentage (weight and atomic) of the base alloy of the bronze bracelet from Hârlău.