



A XII-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2012

ASPECTE PRIVIND COMPOZIȚIA PATINEI UNOR MONEDE ROMANE DE BRONZ

Ioan PETEAN, George ARGHIR

ASPECTS CONCERNING THE COMPOSITION OF SOME BRONZE ROMAN COINS PATINA

The earlier roman bronze denominations, such as and sestertius, were stroked in bronze (Cu Sn binary alloy). The coinage title decreases on the later Roman Empire, silver denarius were finally replaced by the copper follies. The X-ray diffraction analysis of such coins surface allows us to identify the rust compounds. We found that on the bronze coins surface are developed mainly copper oxides, hydroxides as well as tin oxide. We also reach a complex CuSn hydroxide which gives a greenish yellow shade of the patina. The green hue of patina is significant enhanced by the average of copper carbonate content also found as a patina component. The copper foils feature only copper oxides and hydroxides without carbonates. It proves that the investigated follies laid in a more inert soil (e.g. quartz sand). The colour of patina is dark brown to shiny black due to the refined mixture of copper oxides and hydroxide. Some quartz traces were identified on the coins surfaces as residues of soil. The performed analysis gives important data useful for modern fake's identification.

Cuvinte cheie: patină, structură, difracție cu raze X
Keywords: skate, structure, X-ray diffraction

1. Introducere

Nominalale mici ale monedelor romane au fost realizate din bronz, aliaj binar Cu Sn, cum ar fi spre exemplu așii și sestertii [1]. Nominalul de bază este denarul de argint căruia i-au fost repartizați

echivalent zece sestertii, pe de altă parte un as este considerat a fi ½ dintr-un sestert.

Spre perioada de sfârșit a Imperiului Roman titlul monedelor a scăzut considerabil ajungând ca în loc de denari de argint să fie introduși folliși de cupru [2, 3]. Folliișii de cupru arată din punct de vedere dimensional și iconografic identic cu denarii de argint care erau în circulație înaintea acestora. Situația în sine conduce la un aflux uriaș de piese numismatice din bronz și cupru aflat în atenția numismaților.

Părerile generale care circulă în lumea colecționarilor de monede vechi în general și de monede romane în special grupează atât monedele de bronz propriuzis cât și cele din cupru la categoria generală denumită „bronzuri”.

Totuși natura aliajului din care este confecționată moneda își pune amprenta asupra aspectului suprafeței acesteia chiar și după aproape două milenii de zacere în pământ. Efectuarea unor analize de material asupra suprafeței unor astfel de monede poate identifica compoziții specifice ajutând în ultimă instanță numismații ca să poată identifica ușor falsurile moderne.

Cel mai adesea falsificatorii de monede romane le copiază prin diferite tehnologii, în special prin turnare, dar de folosit folosesc aliaje moderne care conduc la o patină diferită de cea a unei monede originale. Patina monedelor romane false moderne rezultă prea pură din punct de vedere chimic și mineralogic [4, 5]. În final, lucrarea de față are drept scop identificarea compozițiilor specifice patinei monedelor romane de bronz și a celor de cupru

2. Materiale și metode

Pentru efectuarea analizelor au fost selectate două monede romane, una din fiecare categorie menționată anterior: un as colonial grecesc emis de Iulia Doamna (între 211 - 217 d.Chr.) și un follis emis de împăratul Constantin cel Mare (aprox. 337 d.Chr.).

Monedele au fost supuse analizei de difracție cu raze X utilizând un difractometru de tip Dron 3 dotat cu modul de achiziție de date și softul de analiză Matmec VI.0. Compoziții au fost identificați din spectrele de raze X obținute cu ajutorul bazei de date Match 1.0 de la Crystal Impact Company.

Mostrele de patină au fost prelevate prin escorierea stratului de suprafață a monedelor a unor cantități neglijabile din punct de vedere microscopic pentru a nu distrage aspectul monedelor. Operația a fost efectuată sub lupă la o mărire de 10 x cu ajutorul unui ac fin de oțel.

Pulberea astfel rezultată a fost depusă pe lamele de sticlă pentru microscopie. Lamelele au fost investigate la microscopul optic mineralogic Laboval 2 – Carl Yeiss Jena.

3. Rezultate și discuții

Prima monedă luată spre analiză în cadrul prezentei lucrări este un AS de bronz colonial grecesc emis sub autoritatea Împărătesei Iulia Doamna (211 – 217 d.Chr). Aceasta se ocupa de facto cu guvernarea economică a imperiului în timp ce fiul ei, Împăratul Caracalla se ocupa strict de campaniile militare [1].

Moneda este prezentată avers – revers în figura 1, a. Pe avers este apanare efigia împărătesei, se observă trăsături mature ale portretului, fapt ce ne face să atribuim piesa în cauză perioadei târzii de domnie a acesteia. Faptul poate fi observat net comparând iconografia unor monede emise la începutul domniei [6]. Inscricția este parțial lizibilă cu caractere specifice limbii greaca veche: IOYΛIA ΔOMN...ceea ce corespunde în grafie latina cu IVLIA DOMNA ... Aversul monedei este destul de șters datorită circulației acesteia cu inscripția și reprezentarea iconografică puțin lizibilă.

Aspectul general al monedei din figura 1, a evidențiază substratul galben palid specific aliajelor binare Cu – Sn acoperit de o patină relativ subțire cu o nuanță negricioasă verzuie.



Fig. 1 Monedele romane supuse investigației: a) AS colonial emis de Împărăteasa Iulia Doamna și b) Follis de Cupru emis de Împăratul Constantin cel Mare

Cea de a doua monedă considerată spre studiu este o piesă numismatică clasică, și anume follisul de cupru emis în anul 337 d.Chr. de către Împăratul Constantin cel Mare pentru a celebra ctitorirea Constantinopolisului, figura 1, b. Pe avers se distinge foarte clar efigia împăratului cu coif militar înconjurată de inscripția CONSTANTINOPOLIS. Aversul prezintă un arhanghel cu aripile desfăcute ținând în mâini un scut. În exergă se poate distinge cu oarecare dificultate inscripția CON – marca de monetărie a orașului Constantinopolis.

Patina monedei din figura 1, b este de calitate excepțională prezentând o suprafață compactă de o nuanță maroniu negru strălucitor. O astfel de patină asociată cu detaliile complete ale inscripției și a iconografiei este foarte apreciată în rândul colecționarilor, crescând considerabil valoarea piesei numismatice.

În figura 2 este prezentată difractograma obținută pentru suprafața asului colonial emis de Împărăteasa Iulia Doamna. Observăm 26 de maxime de difracție foarte bine conturate cu intensități relative cuprinse între 5 și 100 %. Faptul corespunde unei compoziții cristalografice – mineralogice complexe cu cel puțin trei componente cristaline.

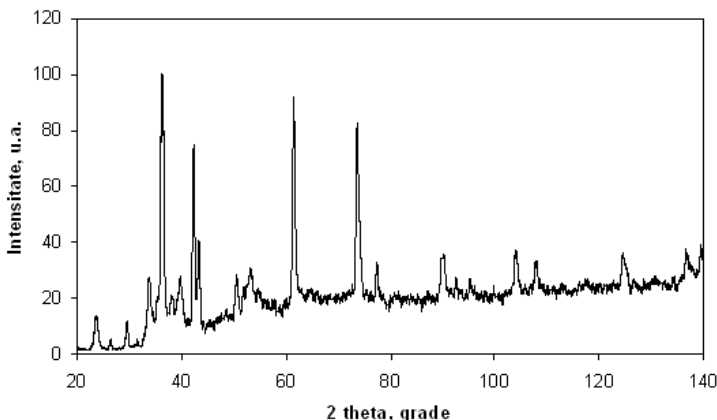


Fig. 2 Difractograma suprafeței asului colonial emis de împărăteasa Iulia Doamna

Difractograma din figura 2 a fost citită conform procedurilor standard iar rezultatele obținute au fost confruntate cu cele din baza de date Match. Astfel au fost centralizate datele de difracție

corespunzătoare în tabelul 1 (Datele de difracție pentru asul Iulia Doamna (AID)).

Tabelul 1

Nr. crt.	2 θ , grade	Int., u.a.	d, Å	Compus	Indicii Miller
1	23.45	20	3.79	CuSn(OH) ₆	200
2	26.59	10	3.35	SiO ₂	101
3	29.87	28	2.99	CuCO ₃	
4	33.83	45	2.63	SnO ₂	101
5	34.09	100	2.48	CuO	-111
6	38.31	36	2.34	CuO	111
7	39.29	42	2.29	Cu(OH) ₂	130
8	42.73	95	2.11	CuSn(OH) ₆	213
9	43.59	50	2.07	Cu(OH) ₂	131
10	46.04	5	1.97	SiO ₂	201
11	47.77	5	1.93	Cu(OH) ₂	112
12	49.07	8	1.85	CuO	-202
13	50.85	28	1.79	Cu(OH) ₂	060
14	52.44	20	1.74	CuCO ₃	122
15	53.17	35	1.72	CuO	020
16	54.77	12	1.67	CuCO ₃	-222
17	61.49	98	1.50	Cu ₂ O	220
18	65.02	6	1.43	CuO	022
19	73.55	96	1.28	CuO	004
20	75.63	5	1.25	SiO ₂	302
21	77.95	26	1.22	Cu ₂ O	222
22	80.69	5	1.19	SiO ₂	114
23	29.96	30	1.09	SnO ₂	312
24	91.50	5	1.07	SiO ₂	312
25	92.43	15	1.06	SiO ₂	105
26	95.32	18	1.04	SiO ₂	401

Compușii dominanți identificați pentru patina AID sunt oxizii de cupru CuO de culoare neagră și Cu₂O de culoare brun închis, așa cum se poate observa în tabelul 2 (Caracteristici fizico chimice pentru compușii identificați [8, 9]). Aceștia conferă aspectul general al patinei adică un fond cenușiu întunecat dispus uniform peste luciul metalic galben pal al bronzului cu staniu.

Tabelul 2

Nr. crt.	Formula Chimică	Denumire Compus	Culoare Compus	Sistem de cristalizare
1	CuO	tenorit	maro negru	monoclinic
2	Cu ₂ O	cuprit	roscat brun	cubic
3	SnO ₂	casiterit	negru	tetragonal
4	Cu(OH) ₂	spertinit	albastru verzui	ortorombic
5	CuSn(OH) ₆	mushistonit	verde gălbui	tetragonal
6	SiO ₂	cuart	incolor alb	hexagonal

O contribuție semnificativă la nuanța de negru a patinei este asigurată de prezența oxidului de staniu. Aspectul general al patinei este potențat de prezența celorlalți compuși ai patinei: hidroxidul de cupru și carbonatul de cupru conferă o tentă verde albastră intensă asociată cu un verde gălbui mai palid corespunzător hidroxidului complex de cupru și staniu. Situații similare au mai fost raportate și pentru alte artefacte de bronz [7]. Mixtura oxi – hidroxică se întinde uniform pe suprafața monedei conferind un aspect general negricios verzui fapt care conduce la o patinare frumoasă dând un aspect plăcut piesei numismatice. În general piesele numismatice cu segregatii minerale în suprafața patinei (pete verzi sau albastre) sunt considerabil depreciate datorită aspectului estetic redus.

În patina AID s-au identificat urme de cuarț. Acest mineral provine din stratul de zacere, particulele microscopice fiind încastrate lent pe parcursul procesului de oxidare a suprafeței monedei timp de aproape două milenii. Aspectul acesta va fi discutat ulterior deoarece este similar cu cel observat și pentru cealaltă piesă numismatică investigată.

În figura 3 este prezentată difractograma rezultată pentru follisul emis de Împăratul Constantin cel Mare (FCM). Aceasta prezintă maxime de difracție foarte bine conturate care corespund unei compoziții cu minim trei componente cristaline.

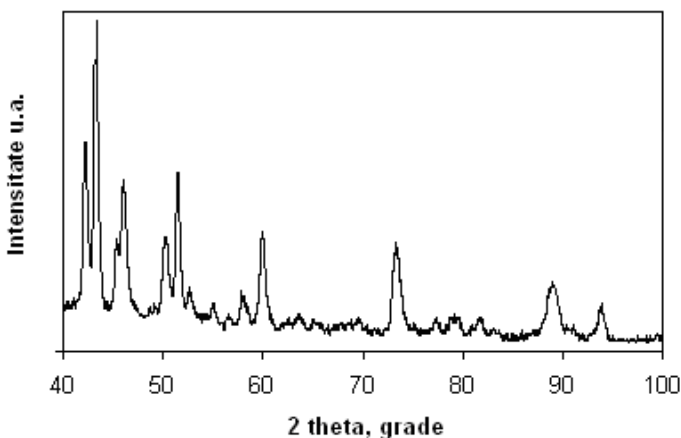


Fig. 3 Difractograma suprafeței follisului emis de împăratul Constantin cel Mare

Difractograma din figura 3 a fost citită și au fost identificate mineralele corespunzătoare patinei monedei.

Datele de difracție corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 3 (Datele de difracție pentru Follisul Constantin cel Mare (FCM)).

Tabelul 3

Nr. crt.	2 θ , grade	Int., u.a.	d, Å	Compus	Indicii Miller
1	38.55	15	2.71	Cu(OH) ₂	014
2	42.21	66	2.48	CuO	-111
3	43.38	100	2.42	Cu ₂ O	111
4	45.29	35	2.32	CuO	111
5	46.01	55	2.29	Cu(OH) ₂	130
6	50.31	40	2.10	Cu ₂ O	200
7	51.47	45	2.06	Cu(OH) ₂	131
8	52.65	30	2.01	Cu(OH) ₂	-222
9	55.06	10	1.93	Cu(OH) ₂	112
10	57.85	18	1.85	CuO	-202
11	59.94	50	1.79	Cu(OH) ₂	060
12	65.13	5	1.66	SiO ₂	103
13	73.29	50	1.49	Cu ₂ O	220
14	77.32	10	1.43	CuO	022
15	79.12	10	1.40	Cu(OH) ₂	133
16	81.58	10	1.37	CuO	220
17	88.79	35	1.27	CuO	004
18	91.06	5	1.25	SiO ₂	302
19	93.95	22	1.22	Cu ₂ O	222

Compușii dominanți în patina FCM sunt oxizii de cupru de culoare neagră și Cu₂O de culoare brun închis. Prin urmare patina acestei piese numismatice este de nuanță brun negru strălucitor. O astfel de patină este cunoscută în argoul colecționarilor ca fiind „patină nobilă” și este cea mai apreciată. Aspectul acesteia este potențat de prezența hidroxidului de cupru care oferă o tentă albăstruie conferind prestanță luciului negru al piesei.

Din nefericire, uneori, când se întâlnește o astfel de piesă numismatică de o calitate deosebită a detaliului iconografic asociat cu o astfel de patină perfectă apare suspiciunea de fals, ... de fals modern. Prin urmare faptul că în figura 3, respectiv prin analize difractometrice, am identificat urme de cuarț în patina monedei asigură autenticitatea acesteia. Particulele microstructurile de cuarț nu puteau fi prinse în masa patinei decât printr-un proces de oxidare lentă (sute, poate mii de ani) în prezența solului de zacere.

Desigur efectuarea de analize difractometrice pentru fiecare piesă numismatică în parte este imposibilă deoarece costurile de analiză depășesc uneori cu mult valoarea de piață monedelor în cauză. Prin urmare am încercat să evidențiem acest aspect al legării

particulelor de sol în masa patinei printr-o metodă experimentală mult mai ieftină și anume microscopia optică mineralogică.

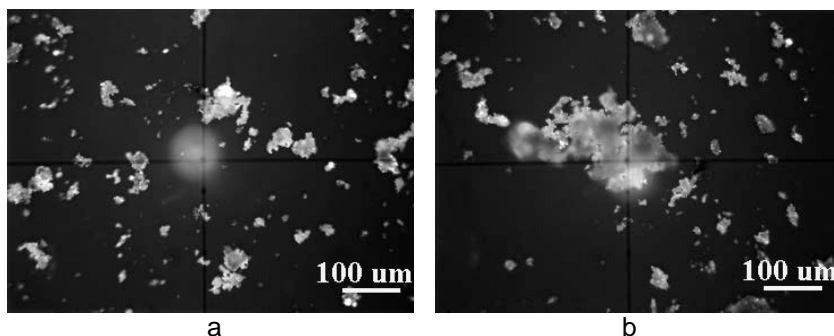


Fig. 4 Microstructura optică în lumină polarizată transmisă cu nicolii încrucișați: a) As colonial emis de Împărăteasa Iulia Doamna (AID) și b) Follis de Cupru emis de Împăratul Constantin cel Mare (FCM)

La observația microscopică în lumină polarizată transmisă cu nicolii încrucișați componentele minerale apar luminos colorate. Culoarea și unghiul de extincție sunt caracteristici unice pentru fiecare mineral în parte [9], oarecum similar cu maximele de difracție cu raze X specifice. Din punct de vedere al analizelor curente oxizii de cupru apar într-o nuanță brun închisă iar carbonatul de cupru apare verde închis. În cazul acestora particulele trebuie să fie foarte fine pentru ca lumina să poată trece prin ele, mai ales ținând cont că nu putem distruge moneda pentru a realiza o lamelă subțire.

Pe de altă parte cuarțul este transparent, iar particulele acestuia se remarcă în lumină polarizată cu nicolii încrucișați având o nuanță gri verzui cu irizații. Astfel se pot vedea și identifica particule de cuarț cu dimensiuni medii peste 300 μm [10, 11]. Astfel, în figura 4, a observăm microstructura rezultată pentru AID. Se remarcă particule foarte fine de material cristalin având un diametru mediu situat în jurul valorii de 10 μm , rezultat al escoriației fine efectuate sub lupă, asociate în formațiuni cuprinse între 30 și 65 μm . Acestea prezintă o iluminare destul de intensă cu un fond mediu gri verzui, fapt datorat prezenței incluziunii particulelor de cuarț liante de materialul oxi – hidroxidic din care este compusă patina. Maximele luminoase (punctele iluminate intens) sunt particule de cuarț mai mari prinse în masa patinei (un diametru mediu orientativ de circa 25 μm).

Microstructura pentru pulberea de patină FCM, figura 4, b, evidențiază mai puține particule de cuarț liante în materialul patinei și o

coeziune mai puternică a materialului oxidic, evidențiat de o iluminare mai slabă a grupărilor de particule. Faptul indică o compactitate mai mare a stratului de patină, ceea ce este explicabil pe de o parte prin lipsa compușilor carbonatici. Lipsa acestora indică un sol mai puțin reactiv cu preponderență nisipoasă ceea ce a putut conduce la formarea unui strat oxidic compact și coerent pe toata suprafața monedei. Acesta implică totodată legarea mai slabă a particulelor exogene de sol.

În final putem remarca faptul că indiferent de condițiile fizico-chimice de formare a patinei pe monedele romane în compoziția acestea sunt liate particule din solul de zacere. În cazurile analizate particulele liate sunt cuarțoase, dar în alte cazuri particulele de sol pot face parte din categoria argilelor sau a carbonatului de calciu. Prin urmare o simplă investigare microscopică poate da indicii clare privind autenticitatea unei piese numismatice romane de bronz sau de cupru. În cazul de față am putut proba pe deplin autenticitatea pieselor analizate. Dacă se dorește o analiză mai amănunțită atunci trebuie folosită difracția cu raze X.

4. Concluzii

Nominalurile monetare romane timpurii din categoria așilor și a sesterțiilor erau realizate din bronz (aliaj binar Cu Sn). Către perioada de sfârșit a Imperiului Roman titlul monedelor a scăzut așa de drastic încât nominalul clasic de un denar de argint a fost înlocuit cu follisul de cupru. Lucrarea de față a investigat un as din perioada de expansiune Imperiului Roman (Iulia Doamna) și un follis din perioada de declin economic (Constantin cel Mare). Analizele de difracție cu raze X au pus în evidență pentru moneda de bronz o patină formată în principal din oxizi de cupru urmați de hidroxidul de cupru. Acești componenți sunt însoțiți de cantități reprezentative de oxid de staniu și de hidroxid complex de cupru și staniu care dă o nuanță verzui gălbuie patinei. Nuanța de verde este potențată de prezența carbonatului de cupru. Pentru moneda de cupru, analizele au evidențiat prezența masivă a oxizilor de cupru și a hidroxidului de cupru. Faptul se regăsește în nuanța patinei brun închis spre negru. Aspectul negru strălucitor al patinei follisului de cupru este asigurată pe de altă parte de conținutul în hidroxid de cupru (verde albastru) care potențează nuanța de negru rezultată din amestecul microstructural fin de oxizi de cupru. Atât la moneda de bronz cât și la moneda de cupru au fost identificate urme de cuarț în compoziția patinei, fapt care probează autenticitatea

pieselor investigate, deoarece aceste particule minerale provin din stratul de zacere și sunt încastrate puternic în materialul oxidic al patinei.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Dumitru, T., *Enciclopedia Civilizației Romane*, Editura didactică și pedagogică, București, 1982.
- [2] Csiki, E., *Ghid numismatic: monete grecești, romane și bizantine*, Editura Kriterion, București, 1988.
- [3] Cacuci, B., *Unele particularități întâlnite pe monedele din secolul al III-lea*, Colecționarul Roman, IV, 2009.
- [4] Petean, I., Arghir, G., *Materialele – o problemă pentru suberații romani imperiali*, Acta Musei Porolisensis, Arheologie – Restaurare – Conservare, Zalău, ISSN 1016 – 2081, 2005, pag. 435-438.
- [5] Marotta, M., *Genuine counterfeit ancients*, Plated coins in Greek and Roman times, www.coin-newbies.com 1998.
- [6] Petean, I., Arghir, G., *Aspecte tehnologice și de material privind unii denari romani imperiali*, Știință și Inginerie, vol. XV, Editura AGIR, București, 2009, pag. 73 –80.
- [7] Chen, Z., Wen, Z., Fan, G., Liu Y., *Study on unearthed bronze relics of Xizhou Dynasty*, China, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol 807, 2004, pag. 1 – 6.
- [8] Arghir, G., *Caracterizarea cristalografică a metalelor și aliajelor prin difracție cu raze X*, Lito. U.T.C-N., Cluj Napoca, 1990.
- [9] Arghir, G., Ghergari, L.M., *Cristalografie – Mineralogie Indrumător de lucrări de laborator*, Litografia Institutului Politehnic din Cluj – Napoca, 1986.
- [10] Petean, I., Arghir, G., Câmpean, R.F., Hosu Prack, A.G., *Mineralogic Study On Badenian Salt Mud From Pata Rat Lake – Romania*, Acta Technica Napocensis Series: Machines Matematică Aplicată și Mecanică, 53 (III), 2010, pag. 601 – 606.
- [11] Câmpean, R.F., Petean, I., Băraian, M., Hosu Prack, A.G., Ristoiu, D., Arghir, G., *Mineral Particulate Matter from the St. Ana Lake sand Related to the Water Suspensions*, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, vol. 7, nr.2, pag. 57 - 66, 2012.

Dr.Ing. Ioan PETEAN

Prof.Dr.Ing. George ARGHIR

Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, membri AGIR