

Пере Тошев*
Ристо Стојанов**
Зоран Здравковски**

ФИЗИЧКОХЕМИСКИ ИСПИТУВАЊА И КОНЗЕРВАЦИЈА НА НЕКОИ АРХЕОЛОШКИ НАОДИ ОД МАКЕДОНИЈА

Археолошките заклучоци може да бидат веродостојни само ако имаат поткрепа од егзактните науки особено од археохемијата. Во последниве години започна интензивна соработка меѓу Музејот на Македонија и Институтот за хемија во Скопје. Формирана е екипа од еминентни научни работници, специјализирани во разни области од хемијата и археологијата. Првите резултати од оваа, кај нас сè уште пионерска работа, се покажаа успешни. Испитани се голем број археолошки наоди од органско и неорганско потекло. Резултатите се презентирани на неколку научни симпозиуми¹.

Во оваа статија се испитани археолошки наоди што датираат од различни периоди. Наодите се откриени на локалитетите Марвинци, Струга (с. Делогожда)², Крстеви кај Демир Капија (гр. 4)³, Градиште на левиот брег од Крива Река (гр. 222 и 223) и др. Се работи за предмети изработени од сребро, бронза, железо и стакло. На Сл. 1 (а и б) се прикажани шлемови и од Делогожда и Марвинци.

* Музеј на Македонија, Скопје.

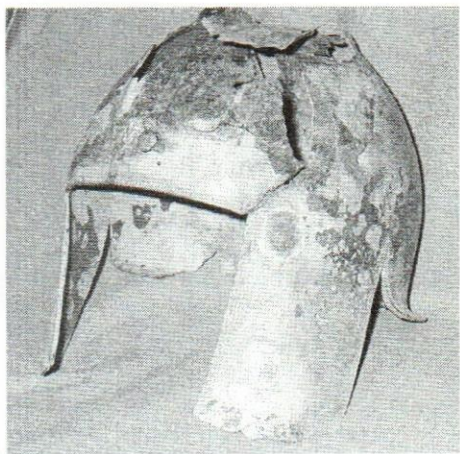
** ПМФ, Институт за хемија, Скопје.

¹ П. Тошев, Д. Михајловиќ, В. Петрушевски, С. Павловска, Физичкохемиски испитувања и конзервација на накитот од гробот 105 во Мордовис, Зборник на Музеј на Македонија (Археологија), н. с. 1, Скопје, 1995, 215.

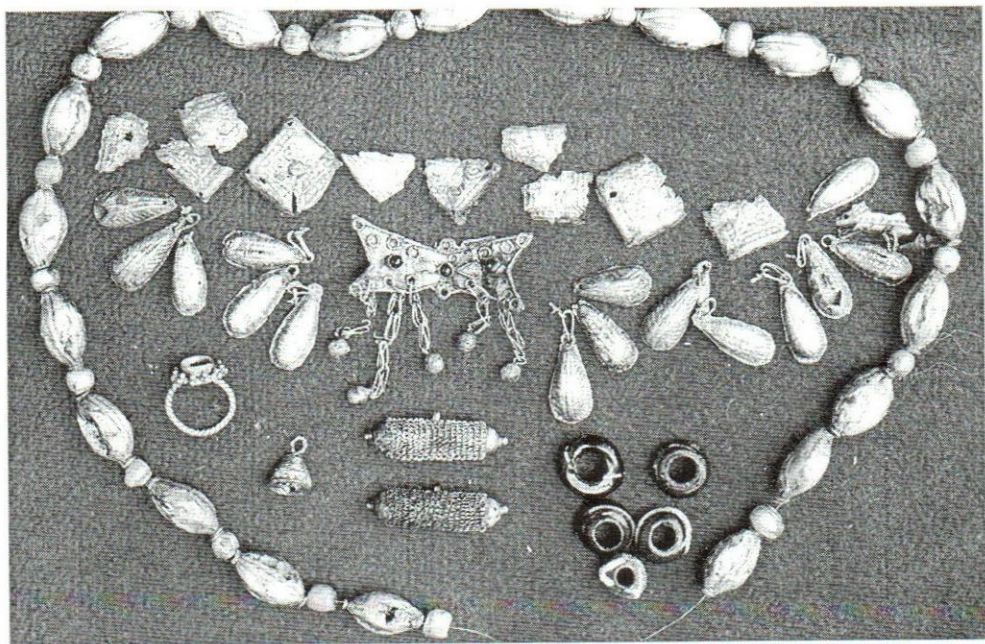
² V. Bitrakova-Grozdanova, La nécropole antique de Delagozda et sa chronologie, Ancient Macedonia, Fifth International Symposium, 1995.

³ Е. Манева, Гробот бр. 4 од некрополата во Крстевиг кај Демир Капија, МАНУ, Скопје, 1995.

Пере Тошев, Ристо Стојанов, Зоран Здравковски



Сл. 1 а. Шлем од Делагожда и, б. остаток од шлем од Марвинци во фаза на конзервација



Сл. 2 Дел од накитна гарнитура од гроб 4 во Демир Капија во последната фаза на хемискиот третма

Методи за анализа

Застапеноста на хемиските елементи во примероците семиквантитативно е опрефелена со емисиона спектрографија. Екситацијата е извршена со ласерски сноп. Присуството на основните конституенти и некои примеси во металните наоди е испитано со атомска апсорпциона-спектрометрија. Атомизацијата е извршена со пламен добиен од ацетилен и воздух. Чистотата на среброто е потврдена со јонометриски тетрацији. За анализа на Si, Fe, Ti, Ca, Mn, Al, Cu, Co и други елементи застапени во фрагментите од стаклена паста е применета рендгенска флуоресцентна спектрометрија. Хемиско-минералоскиот состав на продуктите на корозија е верифициран со рендгенска дифракциона анализа на инструмент со Cu-антикатада и Ni-филтер. Анализата на некои органски компоненти е извршена со Фурие-трансформ инфрацрвена спектроскопија, високоефикасна течна хроматографија и електронската микроскопија. За некои анализи е користена и UV/VIS - спектроскопија.

Резултати

Квантитативниот состав на испитаните наоди е даден во Табелите 1 до 6.

| Елемент | Масен удел / % |
|---------|----------------|
| Cu | 91,20 |
| Sn | 7,10 |
| Pb | 0,46 |
| Sb | 0,30 |
| Zn | 0,10 |
| Fe | 0,10 |
| Ag | траги |
| Au | траги |

Табела 1

Хемиски состав на бронзениот шлем од Струга

| Елемент | Масен удел / % |
|---------|----------------|
| Fe | 96,0 |
| C | 1,10 |
| Si | 0,30 |
| Mg | 0,20 |
| Ni | 0,15 |
| Co | 0,10 |
| Cu | 0,05 |
| S | 0,04 |
| Mn | 0,04 |
| Cr | 0,02 |

Табела 2
Хемиски состав на шлемот од Марвинци

| Елемент | Масен удел / % |
|---------|----------------|
| Cu | 89,2 |
| Sn | 7,20 |
| Pb | 0,70 |
| Sb | 0,10 |
| Fe | 0,09 |
| Ag | 0,01 |
| Au | 0,01 |
| Zn | 0,01 |

Табела 3
Хемиски состав на бронзената чаша од Марвинци

| Елемент | Масен удел / % |
|---------|----------------|
| Cu | 89,10 |
| Sn | 7,10 |
| Pb | 0,68 |
| Sb | 0,10 |
| Ag | 0,10 |
| Fe | 0,09 |
| Au | 0,05 |
| Zn | 0,01 |

Табела 4
Хемиски состав на ритуалниот гердан од Марвинци

Физичкохемиски испитувања и конзервација на некои археолошки наоди од Македонија

| Елемент | Масен удел / % |
|---------|----------------|
| Ag | 85 |
| Cu | 10 |
| Sb | 1,3 |
| Pb | 1,0 |
| Zn | 0,7 |
| Fe | 0,2 |
| Ni | 0,1 |

Табела 5

Хемиски состав на сребрената легура од герданите најдени во Крстеви и Градиште

| Групи (масен удел / %) | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Конституент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Fe | 1,20 | 1,30 | 1,20 | 1,20 | 1,05 |
| SiO ₂ | 67,19 | 63,13 | 67,19 | 67,07 | 65,14 |
| CaO | 9,43 | 7,80 | 9,43 | 9,12 | 10,40 |
| Al ₂ O ₃ | 1,76 | 2,35 | 1,76 | 2,10 | 0,90 |
| MgO | 2,43 | 1,26 | 2,43 | 1,50 | 2,65 |
| Mn | 1,17 | 1,33 | 1,17 | 1,12 | 2,36 |
| TiO ₂ | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,01 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,06 | 0,16 | 0,06 | 0,16 | 0,01 |
| K ₂ O | 1,09 | 2,50 | 1,00 | 1,05 | 1,78 |
| Na ₂ O | 11,34 | 11,14 | 11,34 | 10,38 | 13,25 |
| CoO | - | - | 0,90 | - | - |
| CuO | - | 0,70 | - | - | - |
| SnO | - | - | - | 2,03 | - |

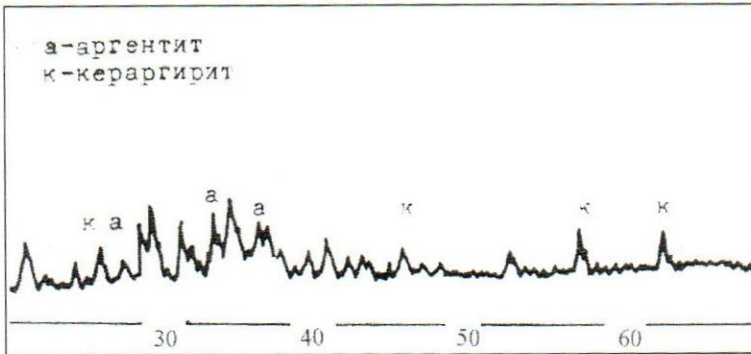
Табела 6

Хемиски состав на средновековни стакла од локалитетите Градиште, Мородвис и Марвинци

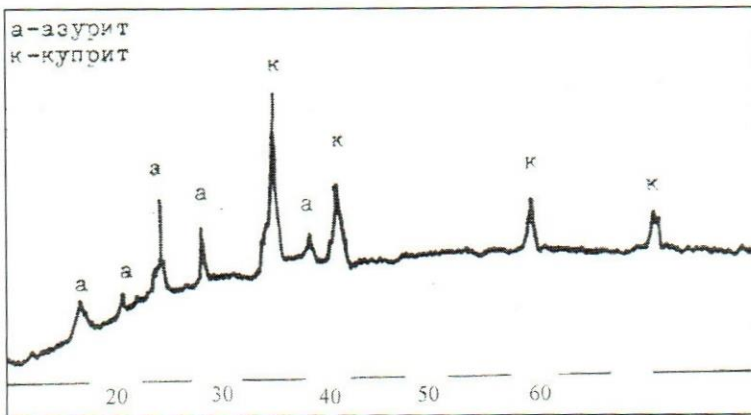
Податоци од анализите на корозија

Податоците од рендгенската дифракциона анализа на продуктите на корозија формирани на металните наоди имплицираат присуство на минерални компоненти со сложен хемиски состав.

На бронзените наоди, освен базични бакарни карбонати и оксиди идентификувани се атакамит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) и калуметит ($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$). По отстранувањето на силикатите и грубата превлака на корозија, кај некои од наодите се појави слој благородна патина составена од азурит и бакар (I) оксид. Еден ваков дифрактограм е прикажан на Сл. 4. Најголем дел од сребрените предмети беа прекриени со зелено-сива, дива патина во која е откриен хераргирит (Ag_2Cl), аргентит (Ag_2S), силикати и карбонати на калциумот и други алкални и земноалкални елементи. Анализите укажуваат и на висока застапеност на бакарни хлориди со комплексен состав. На Сл. 3 е даден дифрактограмот на патината од сребрените обетки од гроб 4, Демир Капија.



Сл. 3 Дифрактограм на патина од сребрени обетки



Сл. 4 Дифрактограм на благородна патина

Физичкохемиски испитувања и конзервација на некои археолошки наоди од Македонија

Податоците од електромагнетските мерења и X-дифракцијата, како и радиографските снимки, покажаа дека металот од кој бил направен шлемот од Марвинци скоро целосно се трансформирал во продукти на корозија.

Конзервација

Продуктите на корозија формирани на археолошки наоди може да се третираат на повеќе начини: технички, електрохемиска редукција, електролитичка редукција, редукција со плазма и хемиски.^{4,5}

Механичките методи обично се применуваат како прелиминарни за отстранување на погрубите силикатно-карбонатни наслаги и корозија. Во поново време се применува и ултрасоничен третман, но треба многу внимателно да се изведува затоа што може да предизвика ерозија на металот, евентуалната гравура и орнаментика. Електрохемискиот и електролитичкиот метод на редукција се многу погодни кога е потребно да се отстранат сите продукти на корозија. Можно е парцијално да се зачува благородната патина, но тоа ја усложнува постапката. Редукцијата со плазма спаѓа во најмодерните методи, но поради цената најчесто се применува само на исклучително ценети предмети. Хемиските методи се делат на две групи. Првата група методи користи реагенси што со продуктите на корозија создаваат лесно растворливи комплекси. За таа цел се употребуваат алкални раствори на тиосулфат, цитрати, тартарати, комплексони, смеса од тиокарбамид и киселини и др. Со регулирање на хемиската реакција селективно може да се отстрануваат различни слоеви корозија. За стабилизација на штетните комплексни хлориди се користат различни реагенси, како натриум сесквикарбонат, натриум бензоат и др. кои ги претвораат сложените метални хлориди во стабилни соединенија и со тоа се спречува ширењето на "бронзениот рак". Другата група хемиски методи овозможува продуктите на корозија директно да се трансформираат во метал без поголема опасност за оштетување на наодите. На пример, еден од најчестите процеси за третирање на археолошки наоди од сребро е редукцијата со алкален раствор на дитионат, кој продуктите на корозија како што се халогенидите, сулфидите и др. ги трансформира во елементарно сребро според равенката:



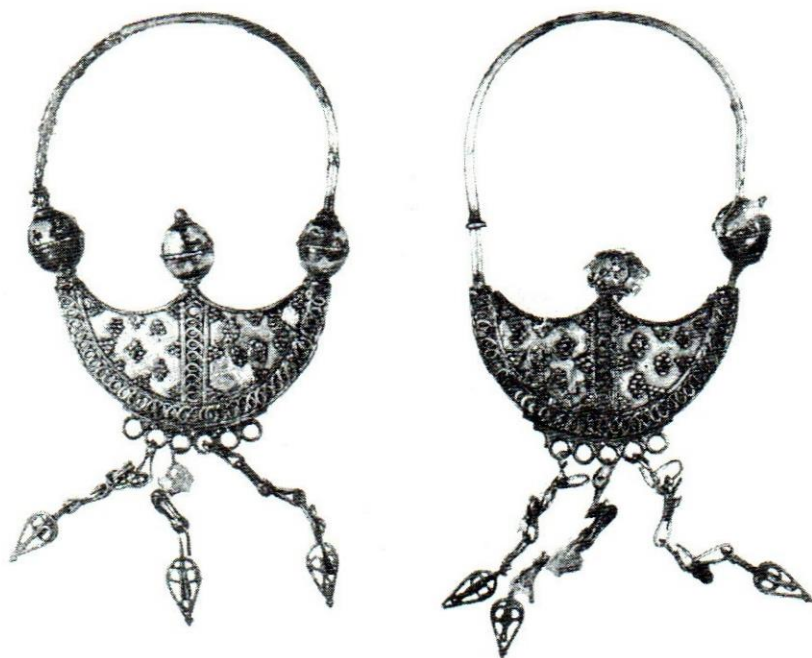
⁴ H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art; Treatment, Repair and Restoration*, Oxford University Press, London, 1956.

⁵ M. V. Orna, Ed., *Archeological Chemistry, Organic, Inorganic and Biochemical Analysis*, ACS Symposium Series 625, American Chemical Society, Washington DC, 1966.

Пере Тошев, Ристо Стојанов, Зоран Здравковски



а



б

Сл. 5 Сребрени обетки од гр. 222 - Градиште: а. пред и б. по третманот

Физичкохемиски испитувања и конзервација на некои археолошки наоди од Македонија

Во завршната постапка на конзервација на металните наоди се врши механичка стабилизација и заштита од хемиски реагенси присутни во атмосферата. Тоа се постигнува со примена на филмови од органско и неорганско потекло. Примената на органските филмови е едноставна и брза, а се користат лакови врз база на акрилати, нитроцелулоза и др. (Frigilene, Erkalene, Inkralak) или полимерни комплексни филмови (бензотриазол и др.). Неорганските филмови што во последно време се воведени се различни метални оксиди и тернерни хемиски соединенија. Нивното нанесување, меѓутоа, нè е така едноставно^{6,7}.

Металните наоди опишани во оваа статија се третирани со комбинација на наведените методи детално обработени во претходните трудови. На Сл. 5 се прикажани сребрени обетки од Градиште во првобитната состојба и по третманот.

Заклучоци

Констатирано е дека скоро кај сите примероци сребрен накит од локалитетот Крстеви и Градиште како примеса се јавува антимон и други микроелементи, што индицира дека е употребена руда од локално потекло. Интересно е дека квантитативниот состав на микроелементите присутни во сребрено-бакарната легура употребена за изработка на перлите од Крстеви и Градиште е идентичен (Табела 1). Овој податок може да помогне околу поточното датирање на наодот од Крстеви затоа што меѓу предметите од Градиште се најдени и монети.

Хемиските анализи покажаа дека за изработка на македонскиот шлем од Марвинци е употребено железо со релативно висока чистота (Табела 2). Содржината на јаглеродот укажува на тоа дека се работи за челик кој во хеленистичкиот период бил многу редок и привилегија на елитните воени формации.

Составот на бронзените наоди од локалитетите силно варира од предмет до предмет. Покрај тоа што во некои случаи се работи за бронзи кои повеќе би се нарекле *онечистен бакар*, што според микроелементите укажува на нивното локално потекло, голем дел од наодите се направени од легури во кои калајот е додаван намерно и се зачувани строги рецептурни норми. Овие експонати или се импорт или калајот е увезуван, а се изработени кај нас.

Квантитативната застапеност на карактеристичните хемиски кон-

⁶ П. Тошев, Добивање на филмови од метални халкогениди и испитување на нивните оптички и електрични својства, Докорска дисертација, Институт за хемија, Скопје, 1996.

⁷ P. Tošev, M. Ristova, M. Mitreski, B. Andonovski, Preparation of CdS_{1-x}Se_x Solid Solutions Thin Films With a Dominating Sphalerite Structure, Proc. Supp. Balkan Physics Letters, 2, 1994, 710.

ституенти ги рангира стаклените наоди од некрополите во групата $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - стакла⁸. Рецептурните норми добиени врз база на хемиските пресметувања се варијанта на римската традиција, подоцна прифатени од Византија. Како топител за стаклената маса најчесто се користени сода и пепел од растително потекло (Табела 6). Врз основа на хемиските податоци испитуваните стаклени наоди хронолошки припаѓаат кон периодот од X до XIII век. Добиените резултати за составот укажуваат дека овие наоди хемиски не се разликуваат од многубројните анализирани стаклени фрагменти најдени во средновековните некрополи од Мородвис и други средновековни локалитети во Македонија⁹.



⁸ J. Л. Штапова, Очерки истории древнего стеклоделения, Москва, 1983.

⁹ Ibid, 1.

Pere Tošev*
Risto Stojanov**
Zoran Zdravkovski**

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION AND CONSERVATION OF SOME ARCHEOLOGICAL FINDS IN MACEDONIA

S u m m a r y

Contemporary archeology, in resolving the complex questions of the origin, genesis, chronology, workmanship and originality of artifacts, finds an important support in the exact sciences. The physico-chemical methods of analysis open a new horizon for the archeologists surpassing the classical limits and at the same time providing a scientific framework for their conclusions. The information obtained from the chemical and mineralogical analyses of the products of corrosion can give rise to a treatment for conservation that would eliminate the risk of destroying the artifact and guarantee a long lasting protection. This paper deals with the chemical analyses and treatment of antiquities from the following archeological sites in Macedonia: Marvinci - Gevgelija, Krstevi - Demir Kapija, Gradište - Kriva Palanka and Struga. The chemical composition of the silver objects suggests that silver ores of local origin have been used. On the other hand, the bronzes are of varied chemical composition and the presence of tin indicates that some of the objects have either been imported, or they have been locally manufactured with imported metal.

**Museum of Macedonia, Skopje, Republic of Macedonia*

***Faculty of Science, Institute of Chemistry, Skopje, Republic of Macedonia*