

RÍMSKA PRILBA Z GERULATY (BRATISLAVA-RUSOVCE)

Výsledky chemického a mineralogického výskumu korózných produktov

IGOR PETRÍK – ĽUBOMÍR SMRČOK –
LADISLAV SNOPKO – JAROSLAVA SCHMIDTOVÁ

Roman Helmet from Gerulata (Bratislava-Rusovce). Results of the Chemical and Mineralogical Investigation of Corrosion Products. The paper presents results of the mineralogical and chemical research of parts of the Roman helmet found in the Roman military camp Gerulata (present day Bratislava-Rusovce, Slovakia). The parade cavalry helmet is richly decorated and represents a highly valuable piece of metalwork. The chemical and mineralogical research of the detached part of neck guard, fragments of the left cheek and the helmet body have shown its composite character: the helmet is made of brass, the cheek is made of bronze. The fragment of neck guard (collar) shows a technique of its welding to the main helmet body. Patina of the brass collar has already been mineralogically characterised – the minerals identified in are brochantite, atacamite, malachite, simonkolleite (?) and nantokite. Our research of patina minerals and minerals of secondary coatings from five small helmet fragments revealed that the fragments of the left cheek are decomposed to layers of cuprite and secondary Sn-oxide and covered by secondary patina coating. Chemical compositions of the analysed small fragment domains indicate the similar mineralogy as in the collar (cuprite, atacamite, brochantite, malachite). The composite character of the helmet points both to common use of the brass in Roman metalwork workshops and to probable recycling of the valuable metal materials by craftsmen.

Keywords: Slovakia, Gerulata, Roman period, brass, bronze, patina, Cu, Zn secondary minerals, archeometry.

ÚVOD

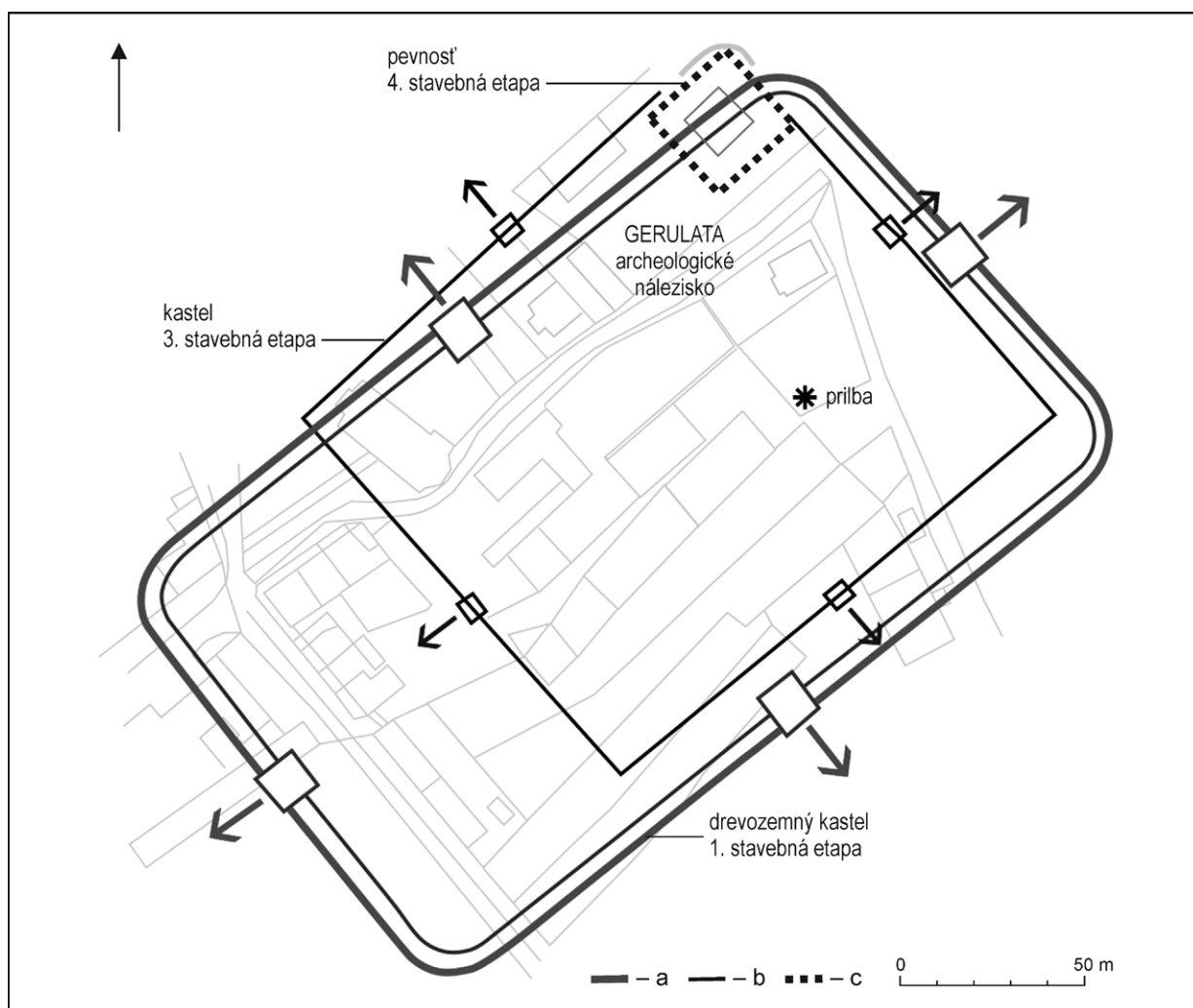
V r. 1978 sa v Rusovciach v záhrade rodinného domu oproti múzeu (parcela 112) našla rímska prilba (obr. 1). Nález sa nachádzal 136 cm pod úrovňou terénu (Krekovič/Snopko 1998), v deštrukčnej vrstve so zlomkami rímskych tehál, vykurovacieho zariadenia, neopracovaných lomových kameňov, fragmentov prepálenej keramiky a hliny zmiešanej s popolom. Prilba je deformovaná. Je možné, že úderom, ale pravdepodobnejšie aj tlak deštrukčných vrstiev. Zachovala sa takmer celá. Skladá sa z troch častí – z vlastného tela prilby a dvoch prinitovaných lícníc, z ktorých ľavá lícnica je neúplná. Výšku odhadujeme na 28–29 cm (obr. 2).

Stav, v ktorom sa našla, umožnil odobratie niekoľkých vzoriek bez ďalšieho poškodenia. Odber sa uskutočnil v máji 1979. Predbežný výskum ukázal rôzne produkty korózie na fragmentoch, ktoré indikovali rozdielne zloženie použitých kovov. Vzhľadom na nedostupnosť vhodných metód sa však prvý detailný výskum uskutočnil až v r. 2009 (Smrčok a i. 2010). Čisto analyticko-mineralogický charakter tejto práce podnietil autorov k predloženiu širšej interpretácie, zaujímavejšej z archeologického hľadiska. V práci dokumentujeme mineralogické zloženie dvoch typov patiny a tiež kompozitný charakter prilby z mosadze i bronzu.

PRILBA Z GERULATY V KONTEXTE INÝCH ZNÁMYCH NÁLEZOV RÍMSKÝCH PRILIEB

Prilba spolu s pancierom a štítom tvorili obrannú výzbroj rímskych vojakov. Názvy prilieb sú v Británii typologicky rozdelené podľa H. R. Robinsona (1975), na kontinente sú odvodené od miesta ich nálezu (Goldsworthy 2010, 121). Ich prioritnou funkciou bola ochrana hlavy a temena. Pre rímske prilby bolo typické, že nezakrývali tvár a uši, pretože vojaci potrebovali nielen vidieť, ale aj počuť rozkazy. V období pred zlomom letopočtu sa objavujú v rímskej armáde dva základné typy, galský a italicý typ, ktoré nosili prevažne legionári. Prilby pomocných zborov sa od legionárskych výrazne nelíšili, častejšie však boli z bronzu ako zo železa. Prilby jazdy sa od pechoty líšili tvarom, mali viac kónický alebo hruškovitý tvar, tylová ochrana bola skrátená tak, aby sa jazdec pri páde neporanil (Fischer 2012, 333; Goldsworthy 2010, 137).

Nález z Gerulaty patrí medzi ceremoniálne (honosné) prilby auxiliárnych jazdeckých jednotiek pseudoatického typu Guisborough. J. Garbsch ich rozdelil do dvoch skupín, a to s pohyblivými lícnicami a s pevným rámom tvárovej časti (Garbsch 1978, 7). Avšak, autor upozorňuje na nebezpečenstvo predčasných typológií, keďže je známych len sedem



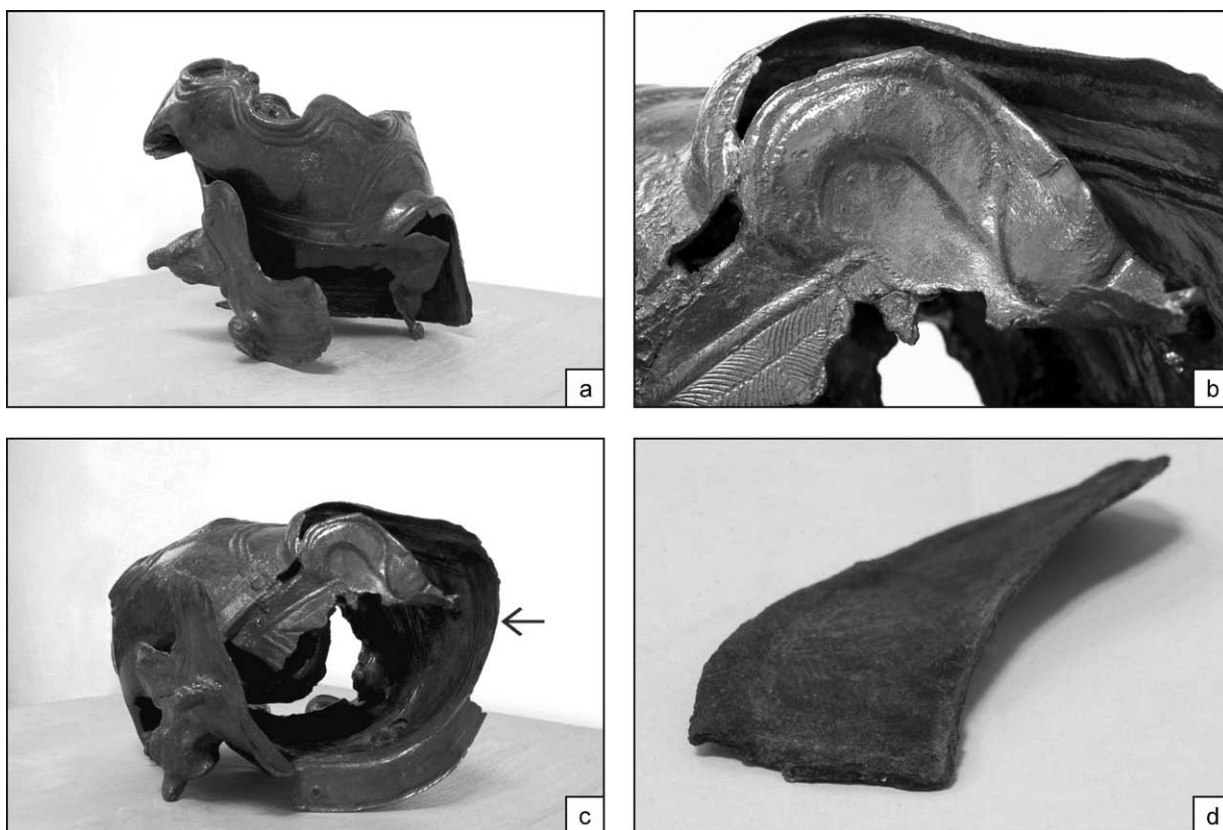
Obr. 1. Bratislava-Rusovce. Rímsky tábor Gerulata s vyznačením miesta nálezu prilby. Legenda: a – drevozemný kastel 1. stavebnej etapy. Rozmery 240×145 m. Šípky naznačujú brány. Doba trvania: Domitianus (81–96) až koniec vlády Antoninovcov (170–192); b – kastel 2. stavebnej etapy má čiastočne spoločné fortifikácie s 3. stavebnou etapou. Rozmery tábora 2. stavebnej etapy nie sú známe. Šípky označujú brány kastela 3. stavebnej etapy. Doba trvania: Commodus (176–192) až Aurelianus (270–275). Tretia stavebná etapa má rozmery 150×150 m; c – neskorantická pevnosť 4. stavebnej etapy. Rozmery približne 30×30 m. Doba trvania: Povalentinianovská éra po r. 380 (podľa Baxal/Ferusová 2002, upravil I. Petřík).

exemplárov takmer úplne zachovaných prilieb typu Guisborough. Ide o lokality Bratislava-Rusovce, Cetate-Războieni, Chalon-sur-Saône, Guisborough, Theilenhofen, Vetren a Worthing.

Charakteristickou črtou prilby z Bratislavy-Rusoviec je plastická výzdoba zvieracími motívmi ako orly, hady, morská príšera a hlavy neznámych zvierat, možno korytnačiek. Orol dominuje v každej časti, najväčší je usadený na vrchole a je v obkľúčení morskej príšery s hadím telom. Motív hada je na ohraničení hornej časti prilby, kde budí dojem koruny. Hady ovíňajú aj hlavy korytnačiek (?) v jej zadnej časti. Orol s hadom okolo nôh sa nachádza aj na lícniciach a jemne ryhované hadie telá vyplňajú všetky plošné rozhrania. Spomedzi zachovaných kusov má prilba z Bratislavy-Ru-

soviec na sebe najviac rytých motívov. Na čelnej strane stojí nahý Mars s kopijou a štítom. Po jeho stranách sú dve Viktórie s vavrínovými vencami, ktoré stoja na polmesiaci. Spodok čelnej časti zdobí pás tvorený rastlinnou výzdobou. Na boku prilby sú dve ďalšie ryté Viktórie, resp. okrídlené bytosti. Na zadnej časti sa tesne pod vlnovkami hadích tiel nachádza lovecký výjav, na ktorom je bežiaca Diana v krátkom loveckom plášti s oštepom na ľavom pleci. Tri psy prenasledujú tri zajace. Diana je venovaná aj obetný oltár s horiacim ohňom v pozadí.

Po vydaní katalógu k výstave o prilbách, autorom ktorého je J. Garbsch (1978), sa pridalo ďalších šesť nálezov pseudoatických prilieb: Carnuntum v Rakúsku (Stiglitz 1987, 130–133), Doboj v Bosne



Obr. 2. Bratislava-Rusovce (Gerulata). Rímska prilba. a – celkový pohľad; b – detail ľavej lícnice; c – pohľad zospodu, šípka ukazuje miesto odpadnutého fragmentu goliera; d – oddelený fragment goliera. Foto F. Šimko.

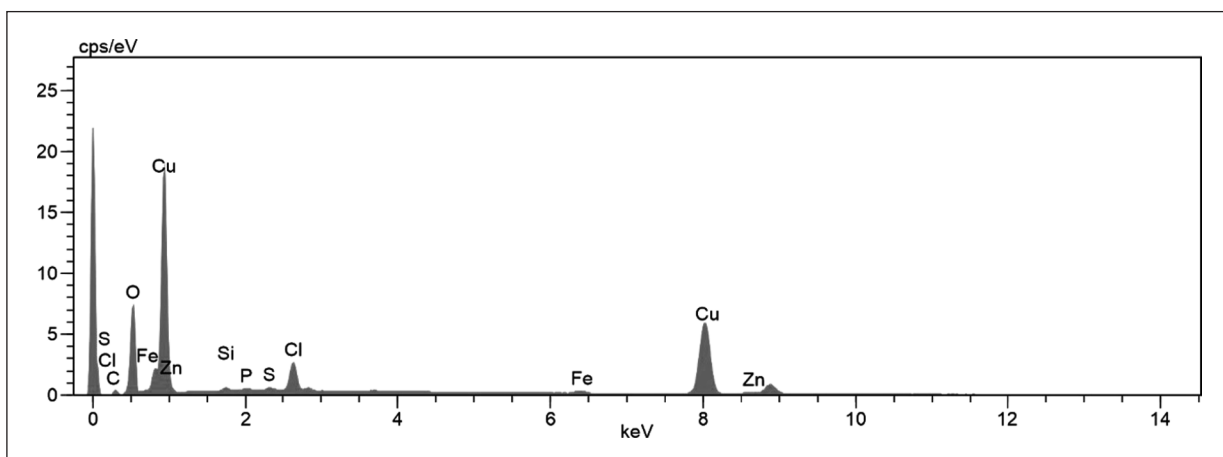
a Hercegovine (časť lícnice; Čremošník 1980), Gerulata na Slovensku (Krekovič 1994, 211–225; Snopko 1980, 249, 250), Künzing v Nemecku (Fischer 1991, 130–133), Sarmizegetusa v Rumunsku (Petculescu 1990, 843, obr. 1) a Vetren v Bulharsku (celá prilba; Georgiev/Bačvarov 1987). Celkovo je známych 39 kompletných a fragmentárne zachovaných prilieb z 25 lokalít (Krekovič 1994, 288). Hoci v mnohých prípadoch nie je isté, či príslušné fragmenty patria k uvedenému typu (to platí najmä pre lícnice), s istotou môžeme uviesť 22 exemplárov z 12 nálezísk. Pohľad na mapu (Krekovič 1994, 294, obr. 16) ukazuje široký rozptyl od Británie po Moesiú (centrálna časť Balkánskeho poloostrova) a isté sústredenie vidíme v oblasti horného Dunaja, v provincii Raetia.

Rozšírenie tohto typu nemožno posudzovať oddelene od iných typov prilieb a ceremoniálneho výstroja, pričom J. Garbsch (1978, 92, 93) upozorňuje, že rímske provincie Raetia a Germania Inferior zohrali vo výskyte tohto typu výzbroje vedúcu úlohu.

Pri hľadaní miesta výroby honosnej výzbroje existuje niekoľko názorov. Predpokladá sa jedno výrobné centrum v Thrákii či Podunajsku (Drexel 1924, 69; Radnóti 1946, 137). Iní bádatelia predpo-

kladajú orientálny pôvod honosnej výzbroje, a to buď na jednom mieste alebo s putujúcimi sýrskymi remeselníkmi, či výrobu priamo v tábore (Barkóczi 1954, 47; Garbsch 1978, 17, 18; Klumbach 1977, 204; Thomas 1971, 13).

Z jestvujúcich ikonografických analógií sa pri datovaní prilieb nedá vychádzať, keďže nezodpovedajú realite. Mytologické scény v duchu gréckych tradícií sú spodobované bez ohľadu na nositeľov. Prilby pseudoatického typu datujeme do druhej polovice 2. stor. až prvej polovice 3. stor. Podporuje to aj domnienka J. M. C. Toynbeeovej, že prilby typu Guisborough prišli do užívania až po pôsobnosti Ariana, ktorého známy spis hovorí len o prilbách s maskami (Toynbee 1964, 245). Prilba z Gerulaty zapadá svojim tvarom a výzdobnými motívami do načrtnutého chronologického rámca. Našla sa vo vrstve bez datovateľného materiálu. Prepálené deštrukčné vrstvy sa na lokalite objavujú v súvislosti s dvomi katastrofickými udalosťami. V 2. stor. to boli markomanské vojny a v rokoch 259–260 barbarské kmene spustošili takmer celú provinciu Panóniu. Doba uloženia do zeme sa pravdepodobne spája s touto udalosťou. V chronológii tábora to predstavuje koniec 2. stavebnej etapy.



Obr. 3. Energo-disperzné spektrum. Úlomok 3a, miesto 3/1 (tabela 2) tvorené hlavne kupritom (Cu), atacamitom (Cl) a malým množstvom brochantitu (S) s prímiesou Zn, Fe, Si. Autor E. Smrčok.

ODBER A CHARAKTERISTIKA VZORIEK

Celkove sme odobrali päť úlomkov s rozmermi 3–6 mm, z nich jeden zo zvyšku ľavej lícnice, ostatné z vnútornej preliačenej časti prilby. Všetky boli silne korodované a v čase odberu takmer uvoľnené z telesa prilby. Okrem malých úlomkov sme dostali k dispozícii väčší kus goliera, ktorý sa našiel už oddelený. Detailne sme študovali: 1. mineralogicky zaujímavý fragment 2a z ľavej lícnice (obr. 2b) a 2. podstatne menej korodovaný fragment goliera (obr. 2c, 2d; 4). Ostatné úlomky (3a, 3b, 4) sú charakterizované niekoľkými bodovými analýzami (EDX). Fragment goliera má dĺžku cca 10 cm, úlomok 2a je dlhý 1,3 cm, ostatné majú menej ako 1 cm.

ANALYTICKÉ METÓDY

Pri identifikácii korózných produktov (sekundárnej mineralizácie) sme použili metódy schopné analýzy bez deštrukcie analyzovaného materiálu (práškovania, brúsenia, leštenia; *Uda/Demortier/Nakai eds. 2005*). Vzorky prilby (úlomky) sme analyzovali v Ústave anorganickej chémie SAV, v. v. i. energo-disperznou Rtg analýzou (EDX) na prístroji Brucker AXS s použitím mikroskopu Jeol 5700, urýchľovacie napätie 20 kV, merací čas 1 minúta, so skenovacím elektrónovým mikroskopom, detektor typu XFlash 4010.¹ Výsledky nie sú normalizované na 100 %. Fragment goliera sme analyzovali vo Výskumnom ústave zväračskom na prístroji SEMQuant metódou EDX s využitím ske-

novacieho elektrónového mikroskopu SEM JEOL 5800 vybaveným vákuovou komorou dostatočne veľkou na 10 cm dlhú vzorku.² Primárne údaje boli získané pri urýchľovacom napätí 15 kV a korigované štandardnou ZAF metódou so štandardami: Si – kremeň, S – FeS₂, kovové Cu, Zn a Sn. Výsledky sú normalizované na 100 %.

Pri metóde EDX sa celé spektrum prvkov snímalo naraz, kvantita sa počíta z výšky pík v spektre, ktorá zodpovedá počtu impulzov (cps, eV; obr. 3).

VÝSLEDKY MINERALOGICKÉHO A CHEMICKÉHO VÝSKUMU

Fragment goliera, zliatina, patina

Poznatky o zložení telesa prilby máme zo štúdia oddelenej časti goliera. Teleso prilby poznáme len z oddelených úlomkov 3a, 3b a 4. Fragment goliera bol už podrobne mineralogicky študovaný hlavne so zameraním na tenkú povrchovú patinu (*Smrčok a i. 2010*). Identifikované boli sekundárne minerály Cu a Zn, atacamit, brochantit, malachit, nantokit, hydrozinkit a simonkolleit (vzorce a zloženie minerálov sú uvedené v tabele 1 a 2). Chemické zloženie zliatiny po zoškrabaní patiny bolo, vzhľadom na rozmery fragmentu goliera, možné analyzovať len metódou EDX (SEMQuant), ktorá udáva analýzu normalizovanú na 100 %. Obsah Cu je 78–82, Zn 16–21 hm. %, obsah Sn nepresahuje 1 %.

Fragment sa na jednom konci javí ako opravovaný, „priletovaný“ odlišným pórovitým typom zliatiny. EDX analýza niekoľkých bodov priletovanej

¹ Analytička A. Jurová.

² Analytik Zifčák.

Tabela 1. Vzorce sekundárnych minerálov Cu a Zn diskutovaných v texte. Zostavil I. Petřík.

Minerál	Vzorec	Minerál	Vzorec	Minerál	Vzorec
Oxidy		Chloridy		Karbonáty	
kuprit	Cu ₂ O	nantokit	CuCl	malachit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
zinkit	ZnO	atacamit	Cu ₂ Cl(OH) ₃	azurit	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
–	–	simonkolleite	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ ·H ₂ O	hydrozinkit	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
–	–	Silikáty		smithsonit	ZnCO ₃
–	–	hemimorfit	Zn ₄ (OH) ₂ Si ₂ O ₇ ·H ₂ O	–	–
–	–	chrysokol	Cu ₂₋₃ AlxH ₂₋₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O	–	–
Sirany		Fosfáty		–	–
brochantit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	libethenit	Cu ₂ (PO ₄)(OH)	–	–
–	–	pseudomalachit	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄	–	–
–	–	arthurit	Cu ²⁺ Fe ³⁺ ₂ (AsO ₄ , SO ₄ , PO ₄) ₂ (O,OH) ₂ ·4H ₂ O	–	–

Tabela 2. Teoretické zloženie sekundárnych minerálov Cu a Zn. Vľavo – oxidy; vpravo – prvkové množstvá v hm. %. Zostavil I. Petřík.

Oxidy	kuprit	brochantit	malachit	azurit	hydrozinkit	hemimorfit	pseudomalachit	libethenit	arthurit	Prvky	atacamit	nantokit	simonkolleite
Cu ₂ O	100	70,35	–	–	–	–	–	–	–	Cu1+	–	64,19	–
CuO	–	–	71,95	69,24	–	–	69,09	66,55	16,12	Cu2+	59,51	–	–
ZnO	–	–	–	–	74,12	67,58	–	–	–	Zn	–	–	61,23
SiO ₂	–	–	–	–	–	24,95	–	–	–	Cl	16,6	35,81	13,28
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	32,37	OH	23,9	–	25,48
As ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	–	11,65	–	100	100	99,99
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	24,66	29,69	7,19	–	–	–	–
CO ₂	–	–	19,9	25,54	16,03	–	–	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	17,7	–	–	–	–	–	–	16,23	–	–	–	–
H ₂ O	–	11,95	8,15	5,23	9,85	7,48	6,26	3,77	16,43	–	–	–	–
Spolu	100	100	100	100	100	100	100	100	100	–	–	–	–

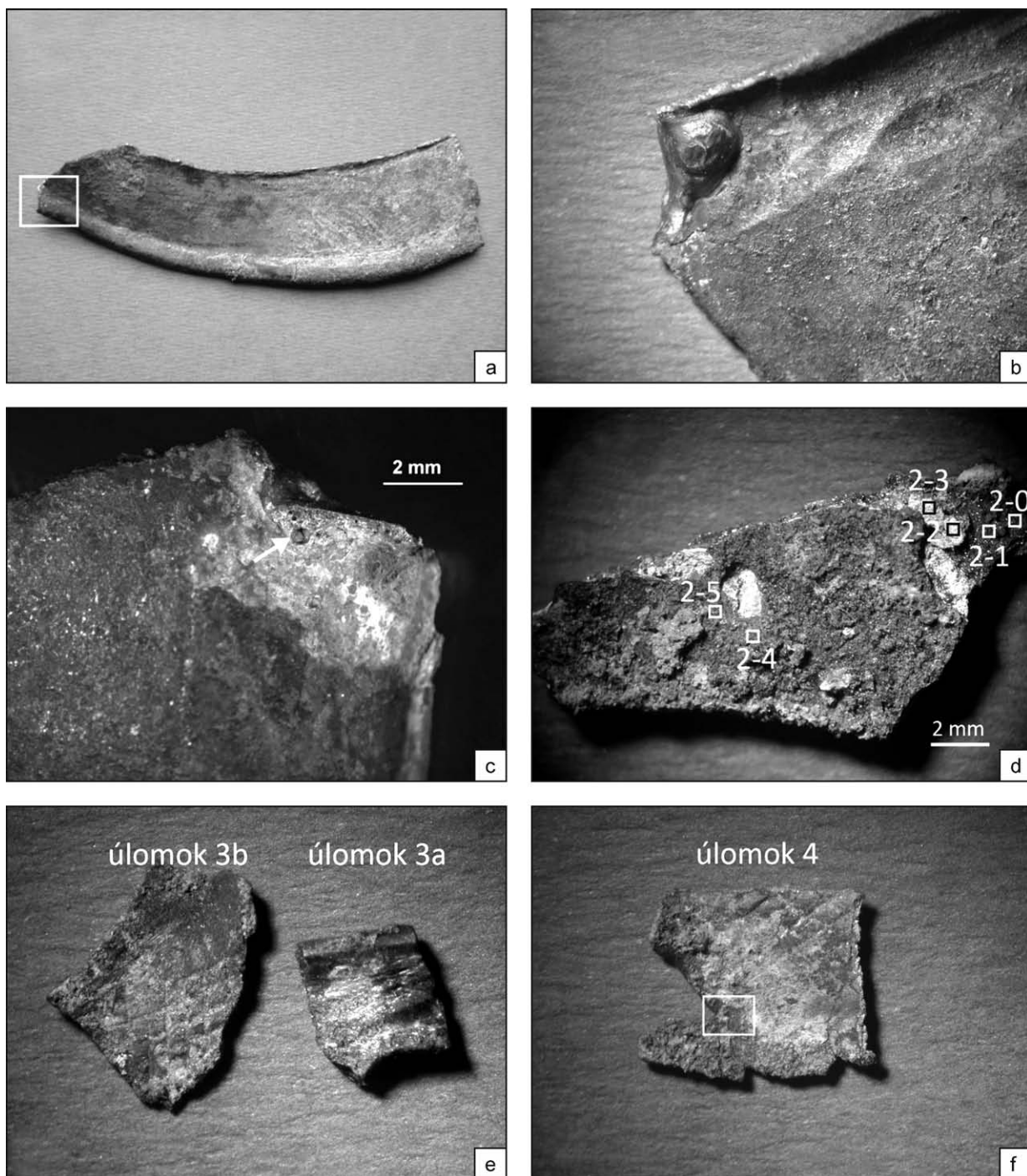
kvapky (obr. 4b, 4c) ukazuje variabilné zloženie od takmer čistej medi, po zliatinu Cu–Zn–Sn. Detailné štúdium v BSE ukázalo zonálnosť kvapky na povrchu, kde vrchná vrstva (cca 0,2 mm hrubá) je významne obohatená o Cu (cca 73 hm. % Cu alebo 82 % Cu₂O) oproti vnútornej vrstve bohatej na Zn (53 hm. % Zn alebo 66 % ZnO), zinkový kuprit a atacamit (?).

Ľavá lícnica

Dva úlomky (2a, 2b) odobraté z deštruovanej ľavej lícnice poskytli najzaujímavejšie informácie o kom-

pozitnom charaktere prilby. Analyzovaný bol väčší kus (2a; obr. 4d).

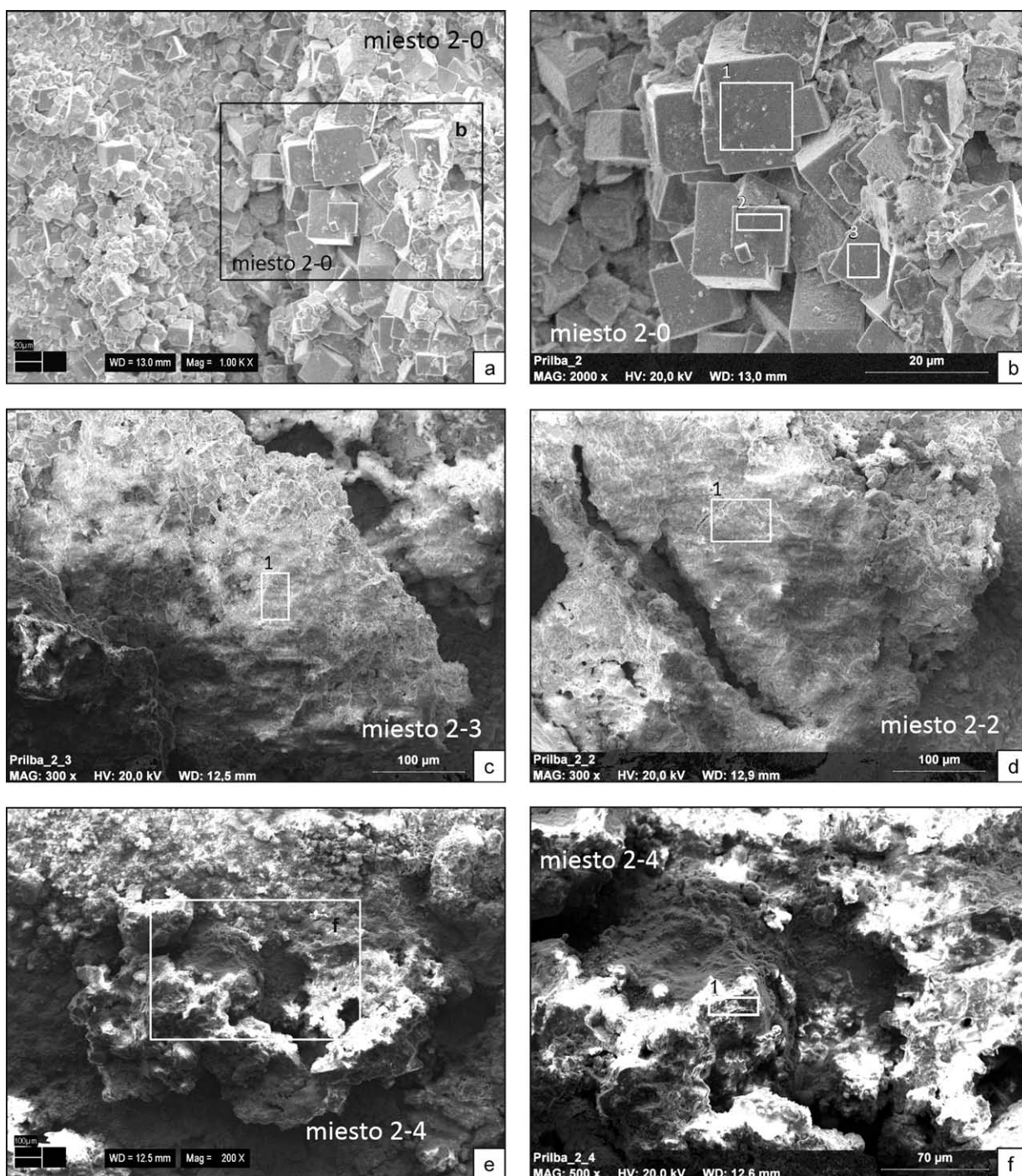
Úlomok 2a má v súčasnom stave nasledovnú stratifikovanú štruktúru: tri vrstvy sú oddelené dutinou s vykryštalizovaným červeným kupritom a bielym povlakom Sn oxidu. Na povrchu prevažuje tyrkysový povlak sekundárnych minerálov Cu. Obrázok 4d ilustruje presnú pozíciu analyzovaných oblastí. Vrstvička kupritu (cca 1 mm hrubá) je tvorená drobnými idiomorfnými kockami (kuprit kryštalizuje v kubickej sústave) s rozmermi 10–20 μm (obr. 5a, 5b), ktorá je prekrytá vrstvou amorfného SnO₂ hrubou cca 0,5 mm identifikovaného práškovou difrakciou. Nad bielou vrstvou je ešte spomenutý



Obr. 4. Fotodokumentácia študovaných častí prilby. a – fragment goliera; b – detail konca s priletovanou mosadznou „kvapkou“, pôvodný stav; c – detail fragmentu po odpadnutí časti letovania, biela šípka; d – najväčší zo študovaných úlomkov (2a) odobratý z ľavej lícnice, ukazuje rozpad na vrstvy kupritu (červený, kryštalický povrch), oxidu Sn (SnO_2 , biely amorfny), sekundárnych karbonátov a chloridov Cu (malachit, brochantit, nantokit). Miesta analýz (2-0 až 2-5) sú vyznačené bielymi štvorcami; e, f – menšie úlomky pochádzajúce z preliačenej časti prilby, úlomky 3b a 4 nesú stopy po ryhovaní. Vzdialenosti medzi ryhami, cca 1 mm. Foto I. Petřík.

nepravidelný povlak tyrkysovej farby (tvorený sekundárnymi minerálmi medi) s hnedými škvrnami pravdepodobne silikátov. Je zrejmé, že sekundárne produkty vznikli rozpadom pôvodnej bronzovej zliatiny.

Rozbory rôznych fáz získané analýzou EDX sú uvedené v tabele 3, všetky prvky (okrem Cl) boli prepočítané na oxidy. Analyzované množstvá kyslíka (porovnaj pík „O“; obr. 3) kolíšu vo veľkom rozmedzí medzi 5–50 hm. % a použili sme ich len



Obr. 5. Zobrazenie študovaných plôšok na úlomku 2 v rastrovacom mikroskope (miesta 2-0, 2-2, 2-3, 2-4; obr. 4d). Obdĺžniky vyznačujú analyzované plochy. Foto L. Smrčok.

na porovnanie s vypočítaným stechiometrickým kyslíkom (v tabele 3 len ako súčasť oxidov). Kolísavá kvalita analýz je spôsobená nerovným, nelesťným povrchom, ako to vidno hlavne na bielom povlaku sekundárneho SnO_2 (obr. 5c, 5d). V analýzach so zvýšeným obsahom Cl (por. č. 4, 6) je odpočítaná meď ako stechiometrická súčasť atacamitu (t. j. $1\text{Cl} = 0,5\text{Cu}$; Cu^{2+} v tabele 3) a odpočítaná z celkovej meďi

(zvyšok je prepočítaný ako Cu_2O), pripočítané je tiež stechiometrické množstvo H_2O . Viazanú vodu (OH skupiny) treba predpokladať aj v ostatných analýzach s celkovými sumami oxidov 85–95 % (tabela 1; 2).

Zloženie kupritu dokladajú analýzy miesta 2-0, kocky 1, 2 (tabela 3), zloženie bielej vrstvy sekundárneho SnO_2 udávajú analýzy miesta 2-5.

Tabela 3. Vybraté EDX analýzy študovaných úlomkov a fragmentu goliera (hm. %). Zostavil I. Petrík.*

Poradové číslo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Úlomok	2	2	2	2	2	3a	3b	3b	4	4	–		
	líčnica	líčnica	líčnica	líčnica	líčnica	príoba	príoba	príoba	príoba	príoba	golier		
Miesto	2-0/1	2-0/2	2.2	2.5.2002	2.5.2003	3.1	3.1	3.3	1	2	povrch	let. kus	let. kus
Poznámka	kuprit	kuprit	Sn oxid	kuprit atacamit brochantit	povlak zmes	kuprit atacamit	kuprit zmes	kuprit zmes	zmes	zmes	očistený kov	lem 1 kuprit, zinkit	vnútro 2 kuprit, zinkit
Obrázok	4d	4d	4d	4d	4d	3, 4e	4e	4e	4f	4f	4a	6a, 6b	6a, 6b
Cu kovová	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	81,73	–	–
Zn kovový	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	16,57	–	–
Sn kovový	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,89	–	–
S atom.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,24	–	–
Cu ²⁺	–	–	–	4,28	–	4,09	–	–	–	–	–	–	3,13
Cu ₂ O	90,87	93,67	10,93	48,14	32,95	74,3	75,59	11,42	28,06	57,27	–	81,81	18,34
SnO ₂	2,42	2,68	68,22	–	–	–	11,13	–	–	–	–	–	–
ZnO	–	–	–	4,41	25,03	2,5	11,5	60,19	–	10,03	–	14,69	66,77
Fe ₂ O ₃	–	–	6,28	1,23	1	1,32	–	–	3,65	–	–	1,23	1,36
As ₂ O ₃	–	–	1,85	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
SiO ₂	–	–	1,54	2,08	6,74	0,9	1,5	2,2	24,94	8,88	–	1,97	–
Al ₂ O ₃	–	–	–	0,62	1,78	–	–	–	6,03	7,09	–	0,17	–
CaO	0,08	–	0,25	0,49	1,94	–	1,13	3,51	4,49	0,53	–	–	–
MgO	–	–	–	–	0,98	–	–	–	6,2	0,55	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	–	–	–	–	2,04	–	–	–	–
Cl	0,84	0,97	0,38	4,78	1,26	4,57	0,39	0,85	0,58	0,03	–	0,13	3,49
CO ₂	–	1,8	–	–	–	2,6	–	–	–	–	–	–	–
SO ₃	0,8	–	6,94	3,72	3,52	1,3	1	–	3,67	0,8	–	0,45	1,07
P ₂ O ₅	–	–	0,85	2,2	2,36	0,53	3,69	3,8	4,17	1,7	–	0,23	2,66
H ₂ O _{calc}	–	–	–	3,64	–	3,48	–	–	–	–	–	–	–
Spolu	95,02	99,12	97,23	75,59	77,57	95,59	105,94	81,98	83,83	86,87	100	100,67	96,82

* V analýzach por. č. 4, 6, 13 so zvýšeným množstvom Cl je odpočítané množstvo Cu ekvivalentné Cl v atacamite (0,5 Cu = Cl) a uvedené ako Cu₂, a pripočítané stochiometrické množstvo vody (H₂O_{calc}). Zvyšok Cu je prepočítaný ako Cu₂O (kuprit). Nízke sumy indikujú prítomnosť viazanej (OH) aj voľnej vody (H₂O). Ako Zmes sú označené body so zvýšenými SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O (detritické silikáty). Let. kus – guľovitý kus mosadze použitý na prileptovanie goliera (obr. 4b; 6a).

Okrem kupritu a atacamitu potvrdili analýzy prítomnosť malachitu (prítomnosť CO_2) a brochantitu (prítomnosť SO_3). Analýzy z tyrkysovej vrstvičky sekundárnych minerálov medi a zinku sú pestré, okrem Cu a Zn obsahujú aj prvky Fe, Si, Al, Ca, Mg a P, ktoré indikujú prítomnosť silikátov a fosfátov z okolia prilby.

Ostatné úlomky

Okrem ľavej lícnice sme získali aj tri malé úlomky z temena prilby (3a, 3b, 4). Sú pomerne tenké, (cca 1 mm), všetky pokryté patinou (obr. 4). Zložením sú blízke mosadzi (tabela 3), ZnO kolíše od 2–11 % (úlomok 3a) a 10–14 % (úlomok 4). Patina na úlomku 3a má zvýšený obsah CO_2 , (tabela 3: por. č. 6) ktorý ako anión CO_3^{2-} indikuje prítomnosť malachitu. Dve analýzy na fragmentu 3b zachytili aj cín (SnO_2 4–10 %), čo znamená, že mosadzná zliatina obsahovala aj určitý podiel bronzu. Na úlomku 4 (podobne ako na úlomku 2a) zachytilo niekoľko analýz zvýšené množstvo Si, Al, Ca, Mg a Fe, čo sú bežné prvky silikátov (ílové minerály, allofán?, kremeň) pravdepodobne zachytených v narastenom povlaku z okolia.

DISKUSIA

Interpretácia EDX analýz

Analýzy z tabele 3 sú z nelešteného prírodného povrchu patiny a hrubých povlakov tvorených sekundárnymi minerálmi Cu, Sn, Zn a neidentifikovaných silikátov. Zo zloženia týchto minerálov (v tabele 1 a 2 je uvedený výber z množstva sekundárnych minerálov) vyplýva, že obsahujú med' v dvoch mocenstvách Cu^{1+} , Cu^{2+} a premenlivé množstvá H_2O . Interpretácia získaných plošných analýz (obdĺžniky; obr. 5) je preto možná len v odhadoch. Zatiaľ čo analýzy kupritu sú pomerne blízke ideálnemu zloženiu, analýzy tyrkysového povlaku predstavujú zmesi viacerých Cu, Zn minerálov (tabela 3: por. č. 4). Prítomnosť As spolu s S, P a Fe^{3+} poukazuje na možnú prítomnosť arthurit. Treba poznamenať, že presná identifikácia zmesi nie je možná bez röntgenovej práškovej difrakcie (porovnaj Smrčok a i. 2010). Zo študovaných úlomkov však bez ich deštrukcie nebolo možné získať práškový preparát. Porovnanie zloženia úlomku z lícnice a z temena prilby potvrdzuje použitie dvoch odliš-

ných zliatin (mosadze a bronzu) na výrobu prilby, teda jej kompozitný charakter.

Mosadz v rímskej dobe

Rimania bežne používali mosadz ako vysoko cenný kov (*aurichalcum*, grécky *oreichalkos*; Hauptmann 2020, 401), najneskôr od 1 stor. pred n. l. vo veľkom meradle (Craddock 1978, 9). Na jej výrobu využívali proces cementácie, pri ktorom sa táto zliatina vyrába z medi a kalamíny (*cadmea*; podľa opisu Plínia st. v Merkel 2021, 250). Kalamína je zmes sekundárnych minerálov Zn (zinkit, hydrozinkit, smithsonit; tabela 1), ktorá vzniká buď prirodzene v gossanoch Zn rúd alebo umelo pražením z primárnej rudy (najčastejšie sfalerit, ZnS ; Schroll 2005, 175, 176). Technológia výroby mosadze spočíva v pražení kovovej medi spolu s kalamínou a dreveným uhlím. Pri teplote 900–1000 °C sa v prostredí CO (z dreveného uhlia) zinok vyredukuje ($\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$) a v podobe pary je absorbovaný medou (Hauptmann 2020, 405; Newbury/Notis/Newbury 2005, 75, 77). V roku 23 pred n. l. zaviedol cisár Augustus mincovú reformu (Grant 2002, 29; Pečírka 1989, 766), ktorá spustila široké využívanie mosadze na výrobu mincí (*asov*, *dupondii*, *sestercii*) a dekoratívnych kovaných výrobkov. Na našom území mosadz používali Kelti v dobe laténskej. Podrobné štúdium mosadzného ingotu nájdeného v keltskom oppide na bratislavskom hrade (1 stor. pred n. l.) ukázalo, že obsahuje 18,6 hm. % Zn, 80,1 % Cu a pod 1 % ostatných kovov (Fe, Sn, Pb, As).³ Autori argumentujú, že bol vyrobený pokročilou technológiou vo viacerých štádiách, s najväčšou pravdepodobnosťou Rimanmi. Nie je preto prekvapivé, že dekoratívna prilba datovaná do druhej polovice 3. stor. n. l. je tiež mosadzná (Krekovič/Snopko 1998). Porovnanie prilby z Gerulaty s ingotom ukazuje podobné zloženie s trochu nižším obsahom Zn (cca 16,5 % Zn, 0,9 % Sn, očistený povrch fragmentu goliera). Všetky ostatné analýzy indikujú podstatné množstvo kyslíka a nedávajú už pôvodné zloženie kovu zliatiny. Pozoruhodná je absencia olova, ktoré nebolo v EDX spektrách zachytené. Hojnosť mosadzných produktov začína klesať v 4. stor. n. l., kedy je mosadz nahrádzaná Pb-bronzom a delovinou (*gunmetal*) a Cu–Pb–Zn zliatinou (Gliozzo a i. 2011, 280). Mosadzné prilby opísali J. Kaminski a D. N. Sim (2019) – dekorovanú prilbu typu Ribchester z 1. stor. n. l. a J. Istenič (2018) – typ Haguenau 1. stor. n. l.

³ Výsledky analýzy boli prezentované na konferencii Archeologie barbarů 2023. XVIII protohistorická konference. Elity a prestižní artefakty ve středoevropském barbariku (sídelně-geografické, nálezové, kulturní, chronologické, technologické, sociální a historické kontexty). Brno, 25.–28. 10. 2023.

Patina fragmentu goliera vs. korózia bronzového úlomku

Korózia medených zliatin a vznik patiny sú podrobne študované z hľadiska prevencie a konzervácie a archeologické materiály sa využívajú na vyhodnotenie dlhodobého pôsobenia korozívnych procesov (Fitzgerald/Nairn/Atrens 1998). Patina dosahuje typicky hrúbku 20–50 µm a pozostáva z dvoch vrstiev: spodná vrstvička kupritu na styku s kovom, vrchná porézna vrstvička brochantitu a atacamitu. Prvý stupeň oxidácie [$\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ Appendix, reakcia (1)] produkuje kuprit, ktorý čiastočne chráni kov pred ďalšou koróziou. V prítomnosti vody (dážď, pôdna vlhkosť) sa kuprit ďalej oxiduje ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) a v prítomnosti síranov (SO_4^{2-}) vytvára brochantit [Appendix, reakcia (4)]. Táto reakcia je pomalšia a kontroluje rýchlosť vzniku patiny. Uvedené procesy sú komplexné z hľadiska charakteru artefaktov, uloženia, prostredia, veku atď. Jeden z dôležitých experimentálnych poznatkov je, že rýchlosť ataku roztokov je pre rôzne typy pôdy rôzna – od 0,05 do 4 µm/rok a časom dosahuje stály stav (*steady state*). To znamená, že patina vzniká v pomerne krátkom období niekoľkých rokov, maximálne prvých desiatok rokov a dĺžka následného pochovania už nie je podstatná (Robbiola/Blengino/Fiaud 1998). V experimentoch, pri ktorých sa študovala korózia medi ponorenej v tropickej vode, sa stály stav dosiahol za dva roky (Núñez a i. 2005).

Nami študované úlomky ukazujú pozoruhodné rozdiely v stupni korózie. Fragment goliera a malé mosadzné kusky z preličenej časti majú prevažne len tenkú vrstvu patiny, naproti tomu najväčší kus (2b) z bronzovej lícnice je kompletne skorodovaný a rozpadnutý a dosahuje sekundárnu hrúbku až 2 mm. Artefakty zo zliatin medi často podliehajú tzv. chorobe bronzu (*bronze disease*). Ide o sériu autokatalytických reakcií, ktoré v prítomnosti vhodného agensu postupne premenia zliatinu na chloridy a hydroxychloridy (nantokit a atacamit, pozri reakcie v Appendixe). Pri dostatku chloridových aniónov s postupujúcou oxidáciou dochádza k úplnej korózii zliatin. V patine fragmentu goliera sme skutočne, popri malachite, brochantite a simonkolleite, identifikovali chloridy nantokit, atacamit (Smrčok a i. 2010). Avšak, patina dosiahla len nepatrnú hrúbku. Naproti tomu bronzový fragment úplne podľahol korózii a rozpadu na kuprit a amorfný SnO_2 . Vrchná tyrkysová vrstva (obr. 4d) je však tiež silne patinovaná. L. Robbiola, J.-M. Blengino a C. Fiaud rozlíšili dva typy patiny (I – s tenkou, II – s hrubou koróznou vrstvou), ktoré približne zodpovedajú patine z goliera

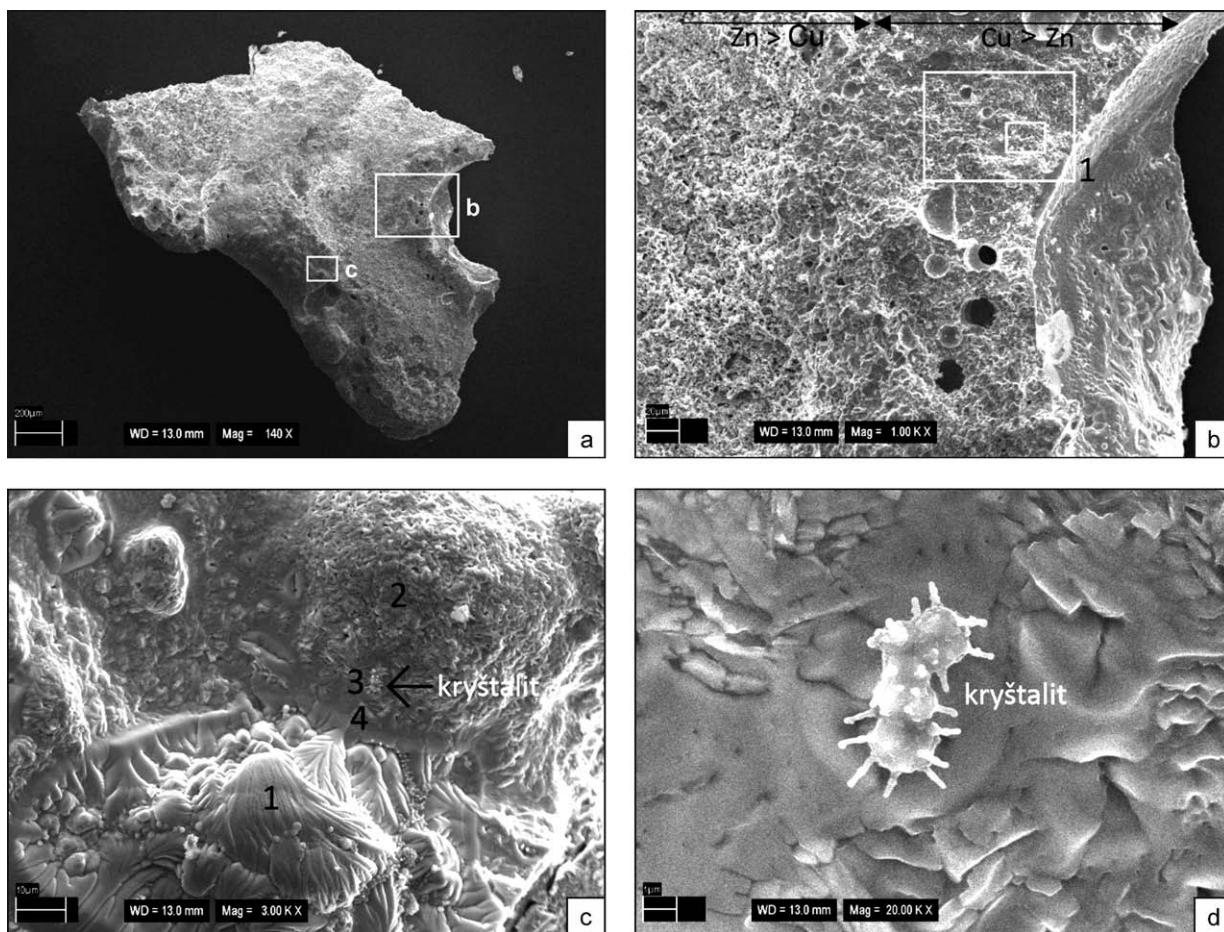
a z úlomku 2b (Robbiola/Blengino/Fiaud 1998). Stupeň korózie závisí od rýchlosti rozpúšťania a od prítomnosti Cl^- iónov (typ II). Progresívna oxidácia Cu–Sn zliatin spôsobila rozštiepenie bronzu na vrstvičku kupritu kryštalizáciou z roztoku (idionormné kubické kryštáliky; obr. 5a, 5b) a amorfný hydratovaný oxid SnO_2 (prekurzor kassiteritu). Na povrchu oboch vrstvičiek potom vykryštalizovala patina, ktorá podľa zvýšeného obsahu Cl a S tak tiež obsahuje nantokit a brochantit. Poznamenávame, že tieto minerály boli rovnako identifikované v keltských téglíkoch z 1. stor. pred n. l. (Ozdín/Gregor 2006). Pretože úlomky oboch rozdielnych zliatin prilby boli v identických podmienkach, príčina rozdielneho stupňa korózie môže spočívať v zložení kovu (bronz vs. mosadz). Podľa pokusov Z. P. Lianga (Liang/Jiang/Zhang 2021) s koróziou bronzov v pôde, sa odolnosť voči korózii zvyšuje s obsahom medi v zliatine. Ďalším faktorom môže byť rozdielna technická úroveň spracovania (vykovanie), čomu nasvedčuje deštrukcia bronzovej ľavej lícnice (obr. 2b).

Poznámky k technológii výroby prilby

Rozdielne zliatin použité na výrobu prilby (mosadz a bronz) naznačujú, že výrobcovia používali materiál zo starších výrobkov. Stopy po letovaní (obr. 4b) na fragmente goliera, ako aj jeho následné oddelenie po zasypaní, zas poukazujú na viacetapovú techniku výroby prilby, vykovanie telesa a pripevnenie lemu letovaním s tekutým kovom (obr. 6). Na med' bohatý povrch tohto kovu sa dá interpretovať pomocou fázového diagramu Cu–Zn ako vysokoteplotný lem. S poklesom teploty sa zloženie zvyškovej zliatin po vykryštalizovaní na med' bohatej vrchnej vrstvy posunie po fázovej hranici od Cu k Zn, t. j. obohatí sa o Zn, čo sa prejaví v zložení neskoršej, vnútornej vrstvy (obr. 4c; 6b; tabela 3). Priama aplikácia fázového diagramu nie je možná, pretože EDX analýza indikuje vysoký stupeň oxidácie kovu na príslušné oxidy. Zváranie ako súčasť technológie výroby prilieb typu Hagenau a Weisenau dokumentovala J. Istenič (2018).

Prilba s bohatou plastickou i rytou výzdobou mala vysokú hodnotu. D. N. Sim a J. Kaminsky (2017) ukázali na podobnej prilbe typu Guinsborough nájdennej v Yorkshire (UK), že bola veľakrát opravovaná.

Poznamenávame, že menšie úlomky z telesa prilby (obr. 4e, 4f) sú ryhované v dvoch smeroch pod uhlom cca 60° a vzdialenosť rýh je cca 1 mm. Účel ryhovania nie je známy.



Obr. 6. Opadnutý kus goliera zobrazený v rastrovacom mikroskope. a – celkový pohľad; b – detail analyzovanej oblasti zachytáva dve zóny: vonkajšiu obohatenú o meď a vnútornú obohatenú o Zn; c – detail zobrazujúci miesta analýz 1–4 a malý kryštalit; d – kryštalit: rýchlo stuhnúťá mikroväpka kovu (dĺžka 5 µm) s mosadzným zložením. Foto L. Smrčok.

ZÁVER

Chemické a mineralogické štúdium rôznorodých úlomkov získaných z rímskej prilby z Rusoviec ukázalo jej kompozitný charakter. Teleso prilby je z mosadze, ale ľavá lícnica je z bronzu. Zloženie pravej lícnice nie je známe. Mosadzný golier prilby bol pravdepodobne k prilbe priletovaný, čo spôsobilo, že sa jeden fragment v priebehu času (cca 1700–1800 rokov) úplne uvoľnil. Zliatina (Cu–Zn–Sn) podľahla nevyhnutnej premene, oxidácii, reakciám za účasti roztokov s aniónmi Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} v hypergénnych (pripovrchových) podmienkach a vzniku typickej asociácie sekundárnych Cu, Zn, Sn minerálov (nantokit, atakamit, brochantit, malachit, libethenit?, SnO_2).

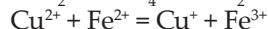
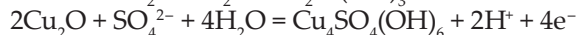
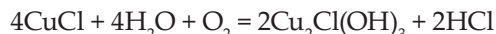
Vysoká úroveň umeleckého spracovania a ceremoniálny charakter prilby svedčia o jej značnej hodnote. Neprekvapuje preto, ako naznačuje

technológia výroby prilby (rozdielne kovy tela a lícnice, privarenie goliera), že ju v priebehu používania opakovane opravovali (Sim/Kaminsky 2017), možno s využitím recyklovaného materiálu. Priamych dôkazov o recyklácii pri výrobe prilieb je málo (vyžadujú podrobné chemické štúdium), avšak recyklácia suroviny (Cu, Ag, Sn rúd) zo starých hald bola bežná, je doložená od doby železnej cez antiku, islamské obdobie, 19. stor. až po súčasnosť. Podobne ako recyklácia medziproduktov, taviacich téglikov a šrotu v metalurgickom procese (Hauptmann 2020, 210, 214, 355, 457, 491).

Poznatky prezentované v tejto práci zatiaľ nie sú úplné kvôli nemožnosti analyzovania hlavného tela prilby a pravej lícnice. V budúcnosti bude možné a potrebné využiť nedeštruktívne metódy (hlavne Rtg fluorescencia, pXRF) na získanie kompletných informácií o zložení prilby.

APPENDIX

Reakcie vyjadrujúce progresívnu koróziu Cu zliatin, produkujúce nantokit, atacamit a brochantit (1–4). V anaerobnom prostredí pôdne mikroorganizmy spôsobujú redukciu železa (z Fe^{3+} na Fe^{2+}), ktoré je rozpustné vo vode. Ak je prítomná meď ako Cu^{2+} , pôsobí ako významný reaktant – oxidant podľa



reakcie (5) redukciiou medi na Cu^+ a vznikom Cu_2O (kupritu). Vysoká stabilita kupritu posúva reakciu (5) doprava (Matocha a i. 2005). V prítomnosti Cl^- zostáva v roztoku ako CuCl^- alebo kryštalizuje ako nantokit (CuCl). Uvedené minerály sú stabilne prítomné v artefaktoch z medených zliatin.

1. oxidácia kovovej medi
2. vznik nantokitu v prítomnosti aniónov Cl^-
3. oxidácia Cu^+ na Cu^{2+} a vznik atacamitu
4. vznik brochantitu vo vodnom prostredí
5. redukcia medi a oxidácia železa

Podakovanie

Práca vznikla s podstatným príspevím L. Smrčka z Ústavu anorganickej chémie SAV, v. v. i. vďaka jeho zariadeniu pre štúdium archeologických artefaktov. Na to využil svoje skúsenosti v uplatňovaní fyzikálnych analytických metód a styky na príslušných analytických pracoviskách, ktoré umožnili spoľahlivé určenie sekundárnych minerálov nedeštruktívnymi metódami. Lubomír Smrček zomrel v r. 2016. Vzorky z prilby sme spolu s nálezcom L. Snopkom odobrali v máji 1979. Autorom fotografií prilby (obr. 2) je F. Šimko. Za konštruktívne pripomienky ďakujeme obidvom recenzentom. Výskum bol financovaný z projektov VEGA 2/0008/19 (I. Petrík) a 2/0002/24 (M. Janák).

LITERATÚRA

- Barkóczi 1954 – L. Barkóczi: Római díszszizak Szönyböl. *Folia Archaeologica* 6, 1954, 45–48.
- Craddock 1978 – P. T. Craddock: The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations: 3. The Origins and Early Use of Brass. *Journal of Archaeological Science* 5, 1978, 1–16.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(78\)90015-8](https://doi.org/10.1016/0305-4403(78)90015-8)
- Čremošník 1980 – I. Čremošník: Dijelovi paradnog bronzanog šljema iz kastruma kod Doboja. Glasnik Zemaljskog muzeja Bosne i Hercegovine u Sarajevu. *Arheologija* 34, 1980, 85–96.
- Drexel 1924 – F. Drexel: Römische Paraderüstun. In: M. Abramcić/V. Hoffiller (Hrsg.): *Strena Buliciana. Commentationes gratulatoriae Francisco Bulic ob XV. vitae lustra feliciter peracta*. Zagreb 1924. 55–72.
- Fischer 1991 – T. Fischer: Zwei neue Metallsammelfunde aus Künzing/Quintana (Ldkr. Deggendorf, Niederbayern). In: H. Dannheimer (Hrsg.): *Spurensuche. Festschrift für Hans-Jörg Kellner zum 70. Geburtstag*. Kataloge Prähistorischen Staatssammlung München 3. Kallmünz 1991, 130–133.
- Fischer 2012 – Th. Fischer: *Die Armee der Caesaren. Archäologie und Geschichte*. Regensburg 2012.
- Fitzgerald/Nairn/Atrens 1998 – K. P. Fitzgerald/J. Nairn/A. Atrens: The chemistry of copper patination. *Corrosion Science* 40, 1998, 2029–2050.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00093-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00093-6)
- Garbsch 1978 – J. Garbsch: *Römische Paraderüstungen*. München 1978.
- Georgiev/Bačvarov 1987 – P. Georgiev/I. Bačvarov: Rimski bronzov šlem ot kolekciata na okraznija istoričeski muzej Silistra. *Arheologija (Sofia)* 29, 1987, 18–24.
- Gliozzo a i. 2011 – E. Gliozzo/W. Kockelmann/L. Bartoli/R. H. Tykot: Roman bronze artefacts from Thamusi (Morocco): Chemical and phase analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269, 2011, 277–283.
- Goldsworthy 2010 – A. Goldsworthy: *Armáda starého Ríma*. Preklad H. Svobodová/L. Vacinová. Praha 2010.
- Grant 2002 – M. Grant: *Římsí císařové. Životopisy vládců císařského Říma v letech 31 př. Kr.–476 po Kr.* Praha 2002.
- Hauptmann 2020 – A. Hauptmann: *Archaeometallurgy – Materials Science Aspects*. s. l. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-50367-3>
- Istenič 2018 – J. Istenič: Roman bronze helmets from the Republican period and the Early Principate in Slovenia. *Arheološki vestnik* 69, 2018, 277–334.
- Kaminski/Sim 2019 – J. Kaminski/D. N. Sim: Interpreting the Ribchester helmet. *Arms & Armour* 16, 2019, 1–26.
DOI: <https://doi.org/10.1080/17416124.2019.1578071>
- Klumbach 1977 – H. Klumbach: Ein Paradeschildbuckel aus Brigetio. In: J. Fitz (Hrsg.): *Limes. Akten des XI internationalen Limeskongresses. Székesfehérvár, 30. 8.–6. 9. 1976*. Budapest 1977, 199–206.
- Krekovič 1994 – E. Krekovič: Military equipment on the territory of Slovakia. *Journal of Roman Military Equipment Studies* 5, 1994, 211–225.
- Krekovič/Snopko 1998 – E. Krekovič/L. Snopko: Der römische Prunkhelm von Gerulata. *Archäologisches Korrespondenzblatt* 28, 1998, 263–296.
- Liang/Jiang/Zhang 2021 – Z. Liang/K. Jiang/T.-an Zhang: Corrosion behaviour of lead bronze from the Western Zhou Dynasty in an archaeological-soil medium. *Corrosion Science* 191, 2021, 109721.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109721>
- Matocha a i. 2005 – C. J. Matocha/A. D. Karathanasis/S. Rakshit/K. M. Wagner: Reduction of copper (II)

- by iron (II). *Journal of Environmental Quality* 34, 2005, 1539–1546.
DOI: <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0002>
- Merkel 2021 – S. W. Merkel: Calamine of the Bergamasque Alps as a possible source of zinc for Roman brass: Theoretical considerations and preliminary results. *Periodico di Mineralogia* 90, 2021, 247–259.
DOI: <https://doi.org/10.13133/2239-1002/16993>
- Newbury/Notis/Newbury 2005 – B. D. Newbury/M. R. Notis/D. E. Newbury: Revisiting the zinc composition limit of cementation brass. *Historical Metallurgy* 39, 2005, 75–81.
- Núñez a i. 2005 – L. Núñez/E. Reguera/F. Corvo/E. González/C. Vazquez: Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island. *Corrosion Science* 47, 2005, 461–484.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.015>
- Ozdín/Gregor 2006 – D. Ozdín/M. Gregor: Chlórargyrit, atacamit, brochantit a linarit z laténskych artefaktov z Bratislavy. *Mineralia Slovaca* 38, 2006, 151–158.
- Pečírka 1989 – J. Pečírka: *Dějiny pravěku a starověku*. Praha 1989.
- Petculescu 1990 – L. Petculescu: Contributions to Roman decorated helmets and breastplates from Dacia. In: H. Vethers/M. Kandler (Hrsg.): *Akten des 14. Internationalen Limeskongresses 1986 in Carnuntum*. Der römische Limes in Österreich 36. Wien 1986, 843–854.
- Radnóti 1946 – A. Radnóti: Bronz Mithras-tábla Brigetióból. *Archaeologiai Értesítő* 7–9, 1946, 137–146.
- Robbiola/Blengino/Fiaud 1998 – L. Robbiola/J.-M. Blengino/C. Fiaud: Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science* 40, 1998, 2083–2111.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00096-1)
- Robinson 1975 – H. R. Robinson: *The Armour of Imperial Rome*. London 1975.
- Schroll 2005 – E. Schroll: Alpine type Pb-Zn-deposits (APT) hosted by Triassic carbonates. In: J. Mao/F. P. Bierlein (eds.): *Mineral deposit research: meeting the global challenge* 1. Berlin 2005, 175–178.
- Sim/Kaminsky 2017 – D. N. Sim/J. Kaminski: The production and deposition of the Guisborough helmet. *Arms & Armour* 14, 2017, 1–33.
DOI: <https://doi.org/10.1080/17416124.2017.1307596>
- Smrčok a i. 2010 – L. Smrčok/I. Petřík/V. Langer/Y. Filinchuk/P. Beran: X-ray, synchrotron, and neutron diffraction analysis of Roman cavalry parade helmet fragment. *Crystal Research and Technology* 45, 2010, 1025–1031.
DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.201000419>
- Snopko 1980 – L. Snopko: Nález prilby rímskeho vojenského hodnostára v Rusovciach. *AVANS* 1978, 1980, 249, 250.
- Stiglitz 1987 – H. Stiglitz: Auxiliarkastell Carnuntum 1986. *Carnuntum Jahrbuch* 1987, 265–270.
- Thomas 1971 – E. B. Thomas: *Helme, Schilde, Dolche. Studien über römisch-pannonische Waffenfunde*. Budapest 1971.
- Toynbee 1964 – J. M. C. Toynbee: *Art in Britain under the Romans*. Oxford 1964.
- Uda/Demortier/Nakai eds. 2005 – M. Uda/G. Demortier/I. Nakai (eds.): *X-rays for Archaeology*. Dordrecht 2005.

NEPUBLIKOVANÉ PRAMENE

Baxa/Ferusová 2002 – P. Baxa/D. Ferusová: *Zásady pamiatkovej ochrany časti Pamiatkovej zóny Bratislava – Rusovce. Stavebný vývoj kastela Gerulata*. Výkres 4. KPÚ Bratislava 2002. Podľa P. Baxa, J. Schmidtová.

Rukopis prijatý 20. 11. 2025

Translated by Igor Petřík

RNDr. Igor Petřík, DrSc.
Ústav vied o Zemi SAV, v. v. i.
Dúbravská 9
SK – 845 05 Bratislava
igor.petrik@savba.sk
<https://orcid.org/0000-0001-7277-7503>

Mgr. Ladislav Snopko
Romanova 33
SK – 8511 02 Bratislava

RNDr. Lubomír Smrčok, PhD.
Ústav anorganickej chémie SAV, v. v. i.
Dúbravská 9
SK – 845 36 Bratislava

PhDr. Jaroslava Schmidtová
Múzeum mesta Bratislavy
Radničná 1
SK – 815 18 Bratislava
jaroslava.schmidtova@mmb.sk

Roman Helmet from Gerulata (Bratislava-Rusovce)

Results of the Chemical and Mineralogical Investigation of Corrosion Products

Igor Petrík – † Ľubomír Smrčok – Ladislav Snopko –
Jaroslava Schmidtová

SUMMARY

A Roman parade helmet was found in the destruction horizon containing Roman debris in the year 1978, in Gerulata military camp (present day Bratislava-Rusovce village; Fig. 1). Our paper presents results of chemical and mineralogical study of the metal alloy and patina minerals. For this goal a detached fragment of collar (guard neck) and five pieces of main body and left cheek were sampled. All pieces come from highly corroded and deformed helmet parts. The helmet was identified as a pseudo-Attic Guisborough type and is richly decorated by plastic mythological motifs (Krekovič/Snopko 1998, fig. 2a–2c).

The guard neck piece covered by thin patina layer has already been studied by physical methods by L. Smrčok (Smrčok *a i.* 2010) who identified several secondary Cu and Zn minerals (atacamite, brochantite, malachite, nantokite, hydrozinkite and simonkolleite; Tab. 1; 2). EDX analysis of the fresh collar surface (Fig. 2d; 4a) yielded composition Cu 78–82, Zn 16–21 wt. %, Sn below 1 wt. %. From the studied pieces (Tab. 3) the most interesting are those sampled from the left cheek. They represent originally bronze alloy decomposed to separate layers of red secondary cuprite (Cu_2O) and of white amorphous tin oxide (SnO_2). Cuprite forms euhedral cubes (Fig. 5a; 5b) of almost pure composition. Thick secondary patina of turquoise colour has variable composition showing the presence of brochantite (the presence of SO_3) also silicates and phosphates. The other fragments (3a, 3b, 4) taken from main helmet body give surface composition high in Zn and low in Sn indicating their origin from the brass. EDX analyses (Tab. 3) confirm the identified cuprite, small amounts of atacamite, based on Cl contents 4–8 wt. %, zincian cuprite or atacamite. A more precise identification would require X-ray powder diffraction, which was not possible without

destroying the fragments. The contrasting compositions of the left cheek and the main helmet body confirms that two alloys have been used, brass and bronze, and thus a composite character of the helmet. Moreover, the fragment of collar seems to have been welded to the main helmet body (Fig. 6). The brass was commonly used by Romans, who since the 1st c. BC introduced cementation process, in which Zn is obtained from calamine (a mixture of Zn secondary minerals; Craddock 1978; Hauptmann 2020). The technology involves copper smelting, followed by roasting with calamine and charcoal. Between 900–1000 °C ZnO is reduced to Zn, which evaporates and permeates the overlying copper transforming it into brass. Since the 1st c. BC after monetary reform of Augustus, the brass was widely used for coinage and metalwork. A brass ingot from 1st c. found in the Celtic oppidum in Bratislava castle, was interpreted as product of advanced technology by Romans (Petrík *a i.* 2023). The use of brass for production of parade helmet for 3rd c. AD in military camp is therefore not surprising.

Mineralogical study also showed two types of patina, a thin primary patina on collar and brass fragments (3, 4) as opposed to thorough corrosion of the bronze fragment (2). The corrosion was shown to proceed fast in the humid soil environment reaching steady state with several years (Robbiola/Blengino/Fiaud 1998), the difference may due to different compositions as suggested by complete destruction of the left cheek.

The decorated helmet must have represented a high value object, worth maintaining and/or repairing. Its composite character results, therefore, from its value for users. D. N. Sim and J. Kaminsky (2017) document that same Guisborough type of helmet was repaired many times.

Fig. 1. Bratislava-Rusovce. Roman military camp with localization of the helmet finding site. Legend: a – timber and earth castellum of the 1st construction phase. Dimensions: 240 × 145 m. Arrows indicate the gates. Period: Domitian (81–96) to end of the reign of the Antonines (170–192); b – the castellum of the 2nd construction phase shares partial fortifications with the 3rd construction phase. The dimensions of the camp during the 2nd phase are unknown. Arrows mark the gates of the castellum from the 3rd construction phase. Period: Commodus (176–192) to Aurelian (270–275). The 3rd construction phase has dimensions of 150 × 150; c – Late Antique fortress of the 4th construction phase. Approximate di-

mensions: 30 × 30 m. Period: Post-Valentinianic era after 380 AD (after Baxa/Ferušová 2002, modified I. Petřík).

Fig. 2. Bratislava-Rusovce (Gerulata). The Roman cavalry helmet. a – overall view; b – detail of the left cheek; c – view from the bottom, the arrow indicates the original position of the collar fragment; d – detached collar fragment. Foto F. Šimko.

Fig. 3. Energy-dispersed spectrum. The fragment 3a, site 3/1 (Tab. 3) consists mostly of cuprite (Cu), atacamite (Cl), a small amount of brochantite (S) with admixture of Zn, Fe, Si. Author L. Smrčok.

Fig. 4. Photo documentation of the studied fragments of the helmet. a – the collar fragment; b – a detail of

ending with a welded brass 'drop', original condition; c – the detail of the fragment after the drop detachment (white arrow); d – the largest of the studied fragments (2a) taken from the left cheek shows the breakdown to layers of cuprite (red euhedral crystals), Sn oxide (amorphous SnO₂), secondary carbonates and chlorides (malachite, brochantite, nantokite). The analyses sites (2-0 to 2-5) are shown by white squares; e, f – smaller fragments from deformed part of helmet. The fragments 3b, 4, are grooved, with ca. 1 mm distances. Foto I. Petřík.

Fig. 5. Scanning microscope images of the studied areas on the fragment 2 (sites 2-0, 2-2, 2-3, 2-4; Fig. 4d). The white quadrangles show the analysed areas. Foto L. Smrčok.

Fig. 6. The detached fragment of the collar in scanning microscope images. a – overall view; b – detail of the analysed area shows two zones: a Cu-enriched outer and a Zn-enriched inner one; c – detail showing analyses sites 1-4 and a small crystallite; d – the crystallite: a rapidly chilled metal micro-drop (5 µm in size) having composition of brass. Foto L. Smrčok.

Tab. 1. Compositions (formulae) of the Cu, Zn secondary minerals. Author I. Petřík.

Tab. 2. Theoretical compositions of the secondary minerals of Cu and Zn. Left – oxides; right – elements, in wt. %. Author I. Petřík.

Tab. 3. Selected EDX analyses of the studied helmet and collar fragments (wt. %). Author I. Petřík.⁴

⁴ In the analyses 4, 6, 13 having increased Cl contents, a Cu amount equivalent to Cl in atacamite ($0.5 \text{ Cu} = \text{Cl}$) is subtracted and shown as $\text{Cu}_{2\text{Cl}}$, also added is stoichiometric (atacamite) water ($\text{H}_2\text{O}_{\text{calc}}$). The remaining Cu is recalculated as Cu_2O (cuprite). The low totals indicate presence of bounded water (OH) and free water (H_2O). Lícnic – cheek; prilba – helmet; golier – collar; povrch – surface; lem 1 – rim 1; vnútro 2 – interior 2; očistený kov – cleansed metal; kovový – metallic; povlak – coating; spolu – total; zmes – (mixture) refers to the points with increased contents of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, K_2O (from detrital silicates); let. kus – welded piece, a spherical piece of brass probably used for welding of the collar.

