DOI:https://doi.org/10.31470/2616-6275-2025-9-269-294

УДК 737.1:620.193:544.18:004.94

DIGITAL RECONSTRUCTION OF COPPER AND BRONZE CORROSION PHASES AS A TOOL FOR DIAGNOSIS AND INTERPRETATION OF PATINAS

Yuliia Bokhan[1], Zsolt Kormosh[2], Volodymyr Kropivnyi[3]

[1] Kherson State Agrarian and Economic University (Kropyvnytskyi, Ukraine)
1yuliya.bohan@gmail.com , ORCID ID: 0000-0002-9612-7780

[2] Pavlo Tychyna Uman State Pedagogical University (Uman, Ukraine)
zholt-1971@ukr.net, ORCID ID: 0000-0001-6018-8787

[3] Central Ukrainian National Technical University (Kropyvnytskyi, Ukraine)
vlkropivny@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5313-0226

Abstract

Research Aim: *The aim of the study is a comprehensive investigation of the chemical aging processes on model copper and bronze coins from different historical periods, followed by structural modeling of Cu (II) coordination compounds and digital reconstruction of corrosion phases using the VESTA software environment. Special emphasis is placed on establishing correlations between the local atomic structure of Cu (II) coordination polyhedra and the macroscopic characteristics of patinas, including their color, texture, optical parameters, and stability. The proposed approach is aimed at developing a methodology for comparing model and naturally formed corrosion systems, assessing the preservation of real patina layers, and expanding the possibilities of digital structural analysis in numismatics, archaeometry, and conservation practice.*

Research Methodology: *The study was conducted on prepared model samples of technically pure copper simulating coin artifacts, as well as real samples of historical bronze coins. Exposure conditions typical for archaeological and museum objects were simulated, including bicarbonate, atmospheric-humidity, chloride-containing, and combined environments. The development of corrosion products was monitored using optical observation with digital photography and quantitative color assessment in the Munsell and CIELAB systems. To establish the relationship between atomic structure and macroscopic manifestations of patinas, digital modeling of key phases (malachite, cuprite, atacamite, etc.) was performed using VESTA, based on data from the Crystallography Open Database.*

Scientific Novelty: *The novelty of the study lies in the combination of experimental observation of corrosion processes with digital crystallochemical reconstruction, enabling the prediction of patina morphology and stability based on the geometry of Cu (II) coordination polyhedra. For the first time, a methodological approach integrating structural modeling, quantitative color assessment, and observation of corrosion film*

behavior is proposed, forming a basis for standardized digital description of corrosion phases in coins and artifacts.

Conclusions: *Patina stability is a complex characteristic determined by the combination of alloy composition, presence of barrier phases (notably SnO_2), the degree of primary corrosion degradation, and environmental influence, and can serve as a reliable marker of coin authenticity. Chloride phases are the least stable and most fragile, posing a threat to coin preservation and potentially indicating artificial intervention, whereas cuprite and malachite films form dense, predictable structures characteristic of natural aging. Comparative patination allows the identification of individual corrosion scenarios for each historical specimen and demonstrates that even under identical exposure conditions, coins of different composition or origin may react significantly differently, which is important for distinguishing originals from counterfeits. Digital crystallochemical modeling, such as in VESTA, effectively refines the phase nature of corrosion products and provides structurally justified criteria for authentic patina identification, allowing differentiation from artificially applied layers. The results also provide a foundation for the development of standardized digital databases of patinas and corrosion phases, significantly enhancing the accuracy of attribution, diagnostics, and conservation assessment of numismatic artifacts, and effectively counteracting forgeries.*

Keywords: *coins, corrosion processes, patina, copper (II) coordination compounds, crystallochemical modeling, digital analysis, VESTA, corrosion film morphology, archaeometry, conservation.*

ЦИФРОВА РЕКОНСТРУКЦІЯ КОРОЗІЙНИХ ФАЗ МІДІ ТА БРОНЗИ ЯК ІНСТРУМЕНТ ДІАГНОСТИКИ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЇ ПАТИН

Юлія Бохан[1], Жолт Кормош[2], Володимир Кропівний[3]

[1]Херсонський державний аграрно-економічний університет
(Кропивницький, Україна)
1yuliya.bohan@gmail.com , ORCID ID: 0000-0002-9612-7780

[2]Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини
(Умань, Україна)
zholt-1971@ukr.net, ORCID ID: 0000-0001-6018-8787

[3] Центральноукраїнський національний технічний університет
(Кропивницький,Україна)
vlkropivny@gmail.com, ORCID: 0000-0002-5313-0226

Анотація

Мета дослідження: *Мета дослідження – всебічне вивчення процесів хімічного старіння на модельних мідних та бронзових монетах різних історичних епох із подальшим структурним моделюванням координаційних сполук Cu(II) та цифровою реконструкцією корозійних фаз у програмному середовищі VESTA. Особливий акцент робиться на встановленні кореляцій між локальною атомною будовою*

координаційних поліедрів міді(II) та макроскопічними характеристиками патин, а саме їхнім кольором, текстурою, оптичними параметрами та стабільністю. Запропонований підхід спрямований на створення методики зіставлення модельних і природно сформованих корозійних систем, оцінку збереженості реальних патинних шарів та розширення можливостей цифрового структурного аналізу в нумізматиці, археометрії та реставраційній практиці.

Методологія дослідження: *Дослідження проводилося на підготовлених модельних зразках технічно чистої міді, що імітують монетні артефакти, та реальних зразках історичних бронзових монет. Було змодельовано експозиційні умови, характерні для археологічних і музейних об'єктів: гідрокарбонатні, атмосферно-вологі, хлоридо-вмісні та комбіновані середовища. Спостереження за розвитком корозійних продуктів здійснювали оптично з цифровою фотофіксацією та кількісною оцінкою кольору у системах Munsell та CIELAB. Для встановлення зв'язку між атомною структурою та макроскопічними проявами патин проведено цифрове моделювання ключових фаз (малахіт, куприт, атакаміт та ін.) за допомогою VESTA із використанням даних Crystallography Open Database.*

Наукова новизна: *Новизна дослідження полягає у поєднанні експериментального спостереження за корозійними процесами з цифровою кристалохімічною реконструкцією, що дозволяє прогнозувати морфологію та стабільність патин на основі геометрії координаційних поліедрів Cu (II). Вперше запропоновано методичний підхід, який інтегрує структурне моделювання, кількісну оцінку кольору та спостереження за поведінкою корозійних плівок, створюючи основу для стандартизованого цифрового опису корозійних фаз монет та артефактів.*

Висновки: *Стабільність патини – це комплексна характеристика, яка визначається поєднанням складу сплаву, наявністю бар'єрних фаз (зокрема SnO_2), ступенем первинної корозійної деградації та впливом зовнішнього середовища і може слугувати достовірним маркером автентичності монет; хлоридні фази виявляються найменш стабільними та найкрихкішими, становлять загрозу для збереження монет і можуть сигналізувати про штучне втручання, тоді як купритові й малахітові плівки формують щільні, передбачувані структури, характерні для природного старіння. Порівняльне патинування дозволяє виявити індивідуальні корозійні сценарії кожного історичного зразка і демонструє, що навіть за однакових умов експозиції реакція монет різного складу або виробництва може суттєво відрізнятися, що важливо для диференціації оригіналів і підробок. Цифрове кристалохімічне моделювання ефективно уточнює фазову природу корозійних утворень та створює структурно обґрунтовані критерії для ідентифікації автентичної патини, дозволяючи відрізняти її від штучно нанесених шарів, а одержані результати створюють підґрунтя для формування стандартизованих цифрових баз патин і корозійних фаз, що значно підвищує точність атрибуції, діагностики та реставраційної оцінки нумізматичних артефактів та ефективно протидіє підробкам.*

Ключові слова: *монети, корозійні процеси, патина, координаційні сполуки міді (II), кристалохімічне моделювання, цифровий аналіз, VESTA, морфологія корозійних плівок, археометрія, реставрація.*

Постановка проблеми. Корозійне старіння мідних та бронзових об'єктів – одне із ключових питань сучасної консерваційної науки,

матеріалознавства та нумізматики. Особливо гостро ця проблема постає щодо антикварних монет, поверхня яких зазнає складних довготривалих перетворень під дією атмосферних, ґрунтових, карбонатних та хлоридних середовищ. Отримані експериментальні дані демонструють, що навіть подібні за функцією, але відмінні за складом і віком мідні сплави, формують радикально різні типи патини – від компактних стабільних карбонатних та оксидних шарів до крихких, низькоадгезивних хлоридних кірок. Проте сучасна наукова література досі не дає вичерпних пояснень того, як саме структурні характеристики корозійних фаз визначають макроскопічні властивості патини: її колір, текстуру, однорідність і стабільність. Особливої актуальності набуває проблема хлорид-індукованої корозії («bronze disease»), яка, як показали експериментальні спостереження, проявляє різний ступінь агресивності залежно від мікроструктури сплаву, що підкреслює критичну роль домішок і координаційного оточення Cu (II) у контролі стабільності корозійних фаз. Попри значний обсяг робіт, присвячених опису малахіту, куприту чи атакаміту, у сучасних дослідженнях зберігається суттєвий розрив між хімією цих фаз та їхніми оптичними й морфологічними проявами. Досі бракує моделей, які б узгоджували координаційні геометрії Cu (II) – квадратноплоскі, октаедричні чи тетрагонально спотворені – з експериментально спостережуваними характеристиками патини: кольоровими координатами CIELAB, морфологією кристалів, ступенем прилягання, крихкістю чи шаруватістю. Сучасні підходи дедалі частіше поєднують мікроскопію, спектроскопію та хімічні моделі, проте потенціал структурного моделювання за допомогою програмних засобів (наприклад, VESTA[1]) залишається недостатньо реалізованим. Саме кристалохімічне відтворення координаційних поліедрів Cu (II) дозволяє встановити структурні причини таких явищ, як низька адгезія атакаміту, висока стабільність SnO_2-підшарів або неоднорідність малахітових агрегатів, а формування інтегрованого підходу, який поєднує експериментальні методи патинування з теоретичним моделюванням координаційної хімії міді (II), дає змогу усунути розрив між атомною структурою корозійних фаз та їх реально спостережуваними властивостями. Реалізація такого підходу не лише забезпечує об’єктивну оцінку станів корозії, достовірне виявлення проявів «bronze disease», оцінку стабільності історичних сплавів і науково обґрунтований вибір оптимальних консерваційних заходів, але й надає практично значущу інформацію для нумізматів щодо встановлення автентичності та тотожності монет, відрізнення оригінальних поверхонь від штучно нанесеної патини, а також ефективної підтримки реставраційної практики.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження корозійного старіння мідних та бронзових артефактів і пов’язаних із цим фізико-хімічних процесів перебуває у центрі уваги багатьох дисциплін – археометрії, матеріалознавства, нумізматики та реставраційної науки.

Бронза – це мідний сплав, який широко застосовувався протягом більше двох тисяч років у різних культурах і становить невід’ємну частину культурної спадщини стародавніх суспільств а також

[1] VESTA [Computer software]. (n.d.)

виступає цінним об'єктом для археологічних досліджень. Її склад визначається багатьма факторами, зокрема джерелами руд, технологією обробки металу того часу та призначенням об'єкта[2]. Аналіз останніх досліджень свідчить, що фундаментальні основи хімії корозії мідних сплавів були закладені у класичних працях, включно з монографією Scott[3], де систематизовано мінеральний склад корозійних продуктів та описано їхню поведінку під впливом вологи, хлоридів і карбонатів. У новітніх публікаціях Eggert[4] та Martens і співавт.[5] проведено детальні спектроскопічні дослідження рідкісних і типових продуктів корозії, включаючи основні сульфати й гідроксохлориди, що дозволило уточнити їхню структуру та умови формування. Значний внесок у розуміння процесів утворення патини зробили дослідження електрохімічної поляризації, виконані González-Parra та колегами[6], які продемонстрували можливість моделювання стабільних патинових шарів у контрольованих умовах і виявили залежність морфології поверхні від координаційного оточення Cu (II). У свою чергу, Li та співавт.[7] у великому огляді систематизували сучасні уявлення про механізми деградації бронзи, виділивши особливу роль мікроструктурної неоднорідності сплавів, дифузії хлоридів та фазових переходів між купритом, малахітом і атакамітом.

Вітчизняна наукова традиція дослідження корозійних процесів металів розвивалася у працях українських матеріалознавців. Металознавчі дослідження, спрямовані на вивчення корозійних процесів металів та хімічного складу монетних металів, залишаються обмеженими через високу вартість обладнання та складність аналітичних процедур. У більшості роботах йдеться про використання металографії та точних інструментальних методів (SEM–EDS, XRD, Raman-спектроскопія) як допоміжних інструментів для визначення мікроструктурних та фазових особливостей поверхні і внутрішніх шарів металу. У дослідженні авторів[8] проаналізована корозійна поведінка мідних сплавів у різних агресивних середовищах, включаючи морські, океанські, газові, лужні та соляні середовища, з метою встановлення взаємозв'язку між хімічним складом сплавів та характером корозійних пошкоджень. Дослідження показало, що корозійна поведінка суттєво залежить від хімічного складу сплаву та умов експлуатації: алюмінієві бронзи та мідно-нікелеві сплави демонструють найвищу стійкість у більшості агресивних середовищ, а у морській та океанській воді алюмінієві бронзи перевершують інші сплави за стабільністю. Зокрема, дослідження корозії тонких плівок міді в агресивних середовищах продемонстрували закономірності утворення оксидних та гідроксидних шарів, а дослідження електричної корозії міді та алюмінію дозволили виявити механізми електрохімічної деградації поверхні[9]. Однак у галузі археології, тобто дослідження стародавніх артефактів на основі міді та її сплавів, патинованих виробів, вітчизняні публікації, практично, відсутні.

[2] Channouf, R. B., Souissi, N., & Bellakhal, N., 2015.
[3] Scott, D. A., 1991.
[4] Eggert, G., 2023.
[5] Martens, E., et al., 2003.
[6] González-Parra, G., et al., 2023.
[7] Li, H., et al., 2025.
[8] Kimstach, T. V., Uzlov, K. I., Repyakh, S. I., & Solonenko, L. I., 2021.
[9] Yarmolenko, M. V., 2018.

Сучасний приклад застосування матеріалознавчих методів до археологічних об'єктів демонструє фізико-хімічний аналіз мідних монет Князівства Антіохія. Використання стереометричної металографії та інструментальних методів (SEM–EDS, XRD) дозволяє реконструювати технологію виробництва, визначати мікроструктурні ознаки первинного матеріалу та закономірності формування корозійних шарів, підкреслюючи необхідність інтеграції металографічних і фізико-хімічних досліджень для повної інтерпретації процесів деградації мідних сплавів[10].

Дослідження корозійних процесів бронзи та міді, що відбувалися під відкритим небом, показують значну залежність формування патини від складу сплаву та впливу зовнішнього середовища. Роббіола та співавт. (2008)[11] проаналізували природні зелені поверхні бронзових монументів, виявивши, що утворення патини визначається як хімічними характеристиками сплаву, так і довготривалими атмосферними впливами, що призводить до різної стабільності та морфології поверхневих шарів. Channouf, Souissi та Bellakhal (2015)[12] досліджували корозію бронзи у водних хлоридних середовищах і показали, що наявність хлоридів спричиняє формування крихких і нестабільних корозійних фаз, що негативно впливає на довготривалу стабільність артефактів. В обох дослідженнях підкреслюється важливість комплексного підходу до оцінки патинних утворень, включаючи хімічний склад, морфологію та вплив агресивних іонів, що є ключовим для розробки науково обґрунтованих стратегій збереження та диференціації автентичних і штучно змінених бронзових артефактів.

Фундаментальні огляди систематизували відомі типи корозійних продуктів стародавньої бронзи та підкреслили важливість точного визначення кристалічної структури мінералів, що утворюються in situ[13]. Моделювання електрохімічних процесів показало, що контрольовані параметри старіння дозволяють керувати утворенням фаз куприту, малахіту або атакаміту залежно від координаційного оточення іонів Cu (II)[14].

Особливої уваги заслуговують бази даних кристалічних структур, такі як CCDC, та програмні інструменти на кшталт VESTA[15], які забезпечують доступ до координат атомів у кристалічних ґратках і широко застосовуються для цифрової реконструкції та моделювання кристалічних фаз. Однак у контексті дослідження корозійних продуктів мідних сплавів, зокрема стародавніх монет і бронзових артефактів, використання таких ресурсів, практично, не реалізовано, що створює значну прогалину у розвитку методів структурного моделювання та цифрової реконструкції патин.

Вітчизняні роботи виділяються тим, що інтегрують металографічну реконструкцію з технологічним аналізом артефактів, проте й надалі актуальним залишається розвиток методів, що поєднують мікроструктурні спостереження з атомною структурою корозійних фаз. Сучасні міжнародні дослідження

[10] Orlyk, V., & Kropivnyi, V., 2024.
[11] Robbiola, L., Rahmouni, K., Chiavari, C., Martini, C., Prandstraller, D., Texier, A., Takenouti, H., & Vermaut, P., 2008.
[12] Channouf, R. B., Souissi, N., & Bellakhal, N. (2015).
[13] Scott, D. A. (1991); Eggert, G. (2023); Martens, E., et al. (2003).
[14] González-Parra, G., et al. (2023)
[15] VESTA [Computer software]. (n.d.); Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). (n.d.).

вказують на те, що саме поєднання стереометричної металографії, фізико-хімічного аналізу та кристалохімічного моделювання дозволяє більш точно інтерпретувати процеси старіння пам'яток матеріальної культури із мідних сплавів та створити методологічну основу для оцінки їхнього стану. Таким чином, аналіз наукової літератури показує, що значна частина досліджень сфокусована або на експериментальному визначенні складу корозійних продуктів, або на загальній характеристиці морфології поверхні.

Теоретико-методологічні засади дослідження. Теоретико-методологічною основою цього дослідження є аналіз сучасних підходів до фізико-хімічного вивчення корозії мідних сплавів, зокрема історичних монет різних епох. Дослідження інтегрує вивчення корозійних реакцій на модельних мідних зразках із аналізом багатокомпонентних патин, сформованих у природних археологічних та побутових середовищах, що дає змогу зіставити лабораторні моделі зі складністю реальних корозійних систем античних, середньовічних і новочасних монет. Особливе значення надається структурно-аналітичним підходам, у межах яких координаційні сполуки Cu (II) розглядаються як ключові фази трансформації металу; теоретична база охоплює сучасні дискусії щодо природи «bronze disease», ролі хлоридів у деградації бронзових сплавів, механізмів переходів між стадіями $Cu_2O \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl \rightarrow CuCO_3{\bullet}Cu(OH)_2$ та застосування кристалохімічних моделей для пояснення морфології та стабільності патинних шарів. Методологія ґрунтується на поєднанні оптичного спостереження, цифрової фотофіксації, морфологічного аналізу та кількісної кольорометрії у системах Munsell і CIELAB для визначення параметрів основних корозійних фаз малахіту, куприту, атакаміту та змішаних хлоридно-карбонатних утворень; доповненням є цифрове моделювання атомних структур у VESTA для зіставлення локальної координації Cu (II) із макроскопічними властивостями патини. У такий спосіб методологія поєднує спостережуваний експеримент, морфологічний аналіз, кількісну кольорометрію та цифрову кристалохімічну реконструкцію, що забезпечує комплексне та водночас доступне дослідження корозійних процесів у модельних мідних і бронзових монетах різних історичних періодів. Інтеграція емпіричних результатів із цифровим моделюванням дає можливість формувати узгоджену методику інтерпретації корозійних фаз, оцінювати небезпечність хлорид-індукованих процесів і створювати еталонні структурно-морфологічні бібліотеки. У ширшому контексті дослідження визначає роль структурного моделювання та цифрової візуалізації у розвитку нумізматичної науки, сприяючи стандартизації опису патин, підвищенню точності атрибуції та вдосконаленню діагностики деструктивних корозійних явищ відповідно до сучасних тенденцій цифровізації аналізу культурної спадщини.

Мета дослідження. Мета дослідження – комплексне вивчення процесів хімічного старіння модельних мідних та історичних бронзових монет різних періодів із поєднанням експериментальних та цифрових методів. Дослідження передбачає структурне моделювання координаційних середовищ Cu (II) у програмі VESTA для уточнення атомної організації корозійних фаз, порівняння модельних і природних корозійних систем, оцінку стабільності реальних патинних утворень та

визначення їх фазової природи. Особлива увага приділяється використанню корозійних і патинних характеристик як достовірних маркерів автентичності, що дозволяє надійно диференціювати автентичні монети від фальсифікатів та відрізняти природну патину від штучно нанесеної. Інтеграція експериментальних спостережень із цифровим кристалохімічним моделюванням створює підґрунтя для формування стандартизованих цифрових баз патин і корозійних фаз, що підвищує точність атрибуції, діагностики та реставраційної оцінки нумізматичних артефактів, забезпечуючи практичну цінність для фахівців у галузі нумізматики та реставрації.

Наукова новизна дослідження. Наукова новизна роботи полягає у розробленні та впровадженні інтегрованого підходу, що поєднує експериментальне вивчення корозійних фаз міді і бронзових сплавів із їх цифровою кристалохімічною реконструкцією, що досі, практично, не застосовувалося у нумізматиці та археології металів. Уперше запропоновано методику, у межах якої:

- здійснюється моделювання локальних координаційних оточень Cu (II) на основі експериментальних спостережень та даних кристалографічних баз (CCDC, ICSD);
- атомні структури корозійних фаз системно співвідносяться з їх реальною морфологією, зафіксованою під час патинізації монет;
- структурні моделі використовуються для прогнозування типів корозійного розвитку, оцінки стабільності патинних шарів і потенційних ризиків деградації артефактів;
- формується цифрова основа для створення в майбутньому стандартизованих баз даних патин і корозійних фаз історичних монет.

Запропонований підхід уперше інтегрує кристалохімічне моделювання у сферу нумізматичних досліджень, надаючи можливість кількісно описувати структурні передумови корозійних процесів і підвищувати точність атрибуції та діагностики стану монет. Таким чином, робота не лише поглиблює знання про хімію старіння міді та бронзових сплавів, але й запроваджує прикладну цифрову методологію, що підвищує точність аналізу патинних шарів та корозійних фаз. Це надає інструментарій для надійного встановлення ідентичності та автентичності старовинних монет і робить процес їхнього наукового дослідження та збереження значно більш обґрунтованим та ефективним.

Методика дослідження. У ході дослідження процесів хімічного старіння модельних мідних і бронзових монет було застосовано метод експериментального моделювання корозійних перетворень на спеціально підготовлених зразках, що відтворюють структурні та поверхневі характеристики нумізматичних артефактів та історичних бронзових монет різних історичних періодів. Для імітації типових археологічних та атмосферних середовищ формування патин було створено чотири групи умов. Перша передбачала занурення зразків у слабкий гідрокарбонатний електроліт, який моделює ґрунти з високою карбонатністю та природним дренажем. Друга група експериментів відтворювала атмосферне старіння – зразки витримували у вологому повітряному середовищі зі слабкокислим конденсатом. Третій тип середовища становив хлоридо-вмісний електроліт, притаманний морським або засоленим ґрунтам, де мідні сплави зазнають інтенсивної хлоридної корозії.

Четверта група – комбінована карбонатно-хлоридна система – моделювала змішані ґрунтові умови, що зумовлюють формування складних багатошарових патин, характерних для багатьох археологічних знахідок. Для проведення модельних експериментів використовували круглі диски з міді марки М-1 (99,9 % Cu) завтовшки 2 мм і діаметром 25 мм, підготовлені шляхом шліфування до зернистості Р600 та подальшого ультразвукового знежирення. Патинізацію здійснювали в зазначених чотирьох типах середовищ. Стан розчинів і середовищ контролювали шляхом регулярного вимірювання pH, електропровідності та температури, а спостереження за розвитком корозії здійснювали за фіксованими часовими інтервалами, починаючи з ранніх стадій (1–7 діб), (табл. 1).

Таблиця 1

ХАРАКТЕРИСТИКА СТАНДАРТНИХ УМОВ МОДЕЛЮВАННЯ ПАТИНИ ДЛЯ БРОНЗОВИХ/МІДНИХ ЗРАЗКІВ

№	Тип середовища	Хімічний склад	Температура	Режим експозиції	Контроль параметрів	Очікувані фази та вигляд патини
1	**Гідрокарбонатне (HCO_3^-)**	0,05–0,1 M $NaHCO_3$ або NH_4HCO_3; дистильована вода	20–25 °C	Цикли 12 год зволоження / 12 год висихання у закритій камері	pH 7,5–8,5; стабільна електропровідність; контроль вологості 80–95 %	Зелена/світло-зелена гідрокарбонат-на патина; малахіт ($Cu_2CO_3(OH)_2$) як домінантна фаза; повільне рівномірне зростання
2	**Атмосферне зі слабкокислим конденсатом**	Дистильована вода + CO_2 із повітря; pH ~5,5–6,2	20–25 °C	Відкрита камера з вологоутворенням; 85–100 % RH (Relative Humidity)	pH природно регулюється; контроль RH	Світло-коричнево-червоні плівки куприту (Cu_2O); подальше утворення темніших оксидних шарів
3	**Хлоридне (Cl^-)**	0,01–0,1 M NaCl або $MgCl_2$	20–25 °C	Безперервне зволоження або чергування вологих фаз	pH 6,5–7,5; контроль Cl^-; електропровідність збільшується	Атакаміт/пара-атакміт ($Cu_2(OH)_3Cl$); можливе формування «bronze disease»; яскраво-зелена, кристалічна нестабільна патина
4	**Комбіноване гідрокарбонатно-хлоридне**	Суміш $NaHCO_3$(0,05 M) + NaCl (0,05 M)	20–25 °C	Цикли зволоження/ висихання; камера з CO_2	pH 7,2–8,0; контроль Cl^-/HCO_3^-	Складні багатошарові патини: малахіт + атакаміт; чергування карбонатних і хлоридних прошарків; морфологія, наближена до реальних археологічних патин

Морфологічні зміни поверхні фіксували за допомогою оптичного збільшення 20–40× та цифрової макрофотографії, що давало змогу простежувати динаміку росту кристалічних агрегатів і трансформацію текстури патинного шару. Для кількісної оцінки кольору застосовували дві стандартизовані системи: Munsell, яка описує колір через тон (Hue), значення (Value) та насиченість (Chroma), де тон визначає домінантний відтінок, значення характеризує світлість/темність, а насиченість – інтенсивність кольору; та CIELAB, що задає колір у координатах L*, a*, b*, де L* відповідає світлості, a* відображає вісь «зелений – червоний», а b* – «синій – жовтий». Використання обох систем дозволяло точно кількісно охарактеризувати оптичні властивості корозійних плівок і коректно зіставляти їх із типовими фазами міді. Паралельно здійснювали регулярний хімічний моніторинг середовищ – вимірювання pH портативним цифровим pH-метром і електропровідності – портативним кондуктометром, що забезпечувало стабільний контроль стану розчинів і дало можливість співвідносити хімічні параметри з особливостями формування корозійних продуктів. Отримані макроскопічні та кольорометричні дані надалі порівнювали з результатами цифрового кристалохімічного моделювання у програмному середовищі VESTA, яке дозволяло реконструювати просторову організацію координаційних поліедрів Cu (II) та зіставити їх із реально спостережуваними морфологічними і колірними характеристиками патини.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для комплексного дослідження корозійних процесів міді застосовували поєднання візуально-аналітичних та кількісних методів. Було проведено спостереження за змінами поверхні зразків у різних експозиційних середовищах з паралельним визначенням щільності та характеру прилягання корозійних плівок через оцінку маси до та після експозиції, а також аналізом поведінки нашарувань при легкому механічному впливі. Отримані результати дозволили створити візуальну карту корозійних продуктів міді, яка відображає різноманіття морфотипів та їх взаємозв’язок із умовами експозиції (рисунок 1).



Рис. 1. Візуальна карта корозійних продуктів модельних мідних монет за різними експозиційними середовищами

Подібне поєднання методів дозволило диференціювати основні морфотипи корозійних продуктів: рівні темно-бурі плівки, характерні для куприту; волокнисті та листуваті зелені агрегати малахіту; зернисті, кристалічні

та інколи блискучі утворення атакаміту. Для систематизації результатів спостережень узагальнено дані у таблиці 1, що відображає кольорові характеристики в обох системах, характер прилягання плівки та ймовірну корозійну фазу.

Таблиця 1

РЕЗУЛЬТАТИ ВІЗУАЛЬНОГО ТА КОЛОРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ КОРОЗІЙНИХ ПРОДУКТІВ МІДІ

Умови експозиції	**Візуальні характеристики поверхні**	**Колір (Munsell / CIELAB)**	**Розшифрування кольору**	**Тип прилягання та поведінка плівки**	**Імовірна корозійна фаза**
Гідрокарбонатне середовище	Волокнисті та листуваті зелені агрегати	5G 5/6; L≈55, a≈−35, b≈35	Насичений зелений середньої світлості	Помірно міцне прилягання, частково відшаровується пластівцями	Малахіт $Cu_2CO_2(OH)_2$
Атмосферне вологе середовище	Тонка рівна плівка від світло-бурої до темно-коричневої	10R 3/4; L≈40, a≈25, b≈15	Темно-бурий, відносно рівний	Дуже щільне прилягання, не відшаровується	Куприт Cu_2O
Хлоридовмісне середовище	Дрібні яскраво-зелені кристали, інколи блискучі	2.5G 6/8; L≈60, a≈−28, b≈40	Яскравий зелений, високої насиченості	Слабке прилягання, кристали легко обсипаються	Атакаміт $Cu_2(OH)_3Cl$
Комбіноване середовище	Волокнисті зелені агрегати із вкрапленням дрібних кристалів	5G 4/6 з включеннями 2.5G 7/8; L≈50–60, a≈−30, b≈35–40	Змішаний зелений, частково яскравий	Нерівномірне прилягання: листуваті структури міцні, кристалічні – крихкі	Малахіт + атакаміт

Оскільки експериментальна серія була спрямована на моделювання корозійних процесів, характерних для археологічних та нумізматичних артефактів, паралельно з модельними мідними зразками досліджували й реальні бронзові монети різних історичних періодів, хімічний склад яких типово включає мідь як основу та змінні вмістові домішки олова (Sn), свинцю (Pb) і, подекуди, цинку (Zn)[16]. Залучення саме автентичних монет, а не лише чистомідних субстратів чи лабораторних сплавів, дало змогу відтворити реальні умови формування та трансформації патини, оскільки легувальні компоненти бронзи визначають кінетику корозійних процесів, стабільність поверхневих оксидних плівок, характер сегрегації елементів та фазовий склад природних корозійних нашарувань. Такий підхід забезпечив можливість

[16] Orlyk, V. & Kropivnyi, V., 2024.

безпосереднього зіставлення лабораторних продуктів старіння із патинами дійсних археологічних і нумізматичних об'єктів, що значно підвищує валідність отриманих результатів.

Для забезпечення коректного порівняння модельних умов із реальною поведінкою корозійних систем було проведено початкову морфологічну та кольорометричну характеристику автентичних бронзових монет (рис. 2), залучених до дослідження.



Рис. 2. Візуальне представлення поверхневого стану (первинна патина) бронзових монет до експозиції в корозійних середовищах (зразок 1 – монета «Борисфен», Ольвія 3 ст. до Р. Х.; зразок 2 – монета князівства Антіохія часів Танкреда (початок 11 ст.); зразок 3 – монета Російської імперії 1863 року).

Первинна оцінка стану патин зазначених моент дозволила зафіксувати вихідні особливості поверхневих шарів, визначити домінантні корозійні фази та встановити базові параметри, необхідні для подальшого аналізу змін у різних експериментальних середовищах.

Узагальнені результати цього первинного огляду наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

РЕЗУЛЬТАТИ ВІЗУАЛЬНОГО ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ ПЕРВИННОГО СТАНУ ПАТИНИ БРОНЗОВИХ МОНЕТ ДО ЕКСПОЗИЦІЇ В КОРОЗІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Монета / Умови	Візуальні характеристики поверхні (за реальними фото)	Колір (Munsell / CIELAB)	Розшифування кольору	Тип прилягання та поведінка плівки	Імовірна корозійна фаза (з урахуванням складу монети)
Зразок 1	Переважають буро-зелені та сіро-бурі плями; нерівномірна, місцями грудкувата структура; чітко видно зони з зеленими карбонатними «острівцями»; численні пори й корозійні каверни; значна деградація металевої основи	5GY 4/3; L≈38, a≈−18, b≈12	Тьмяний темно-зелений з бурими й сіруватими домішками	Плівка слабко закріплена, на краях легко руйнується; помітна мікрошарувато-тість; подекуди відшарування	Малахіт ($Cu_2CO_3(OH)_2$) + куприт (Cu_2O); тенорит (CuO); карбонати Pb; фрагментарні хлориди (атакаміт/парата-касит)
Зразок 2	Візуально спостерігаєть-ся строката зелено-буро-сіра поверхня; локально бірюзові включення; рельєф проступає, але частково замаскований корозійними напливами; невеликі кристалічні зони; край деформований	5G 5/4; L≈47, a≈−28, b≈20	Середньо-зелений з бірюзовими й темними домішками	Прилягання нерівномірне; у місцях хлорид-них фаз – крихкість; на темних ділянках – більш щільна оксидна плівка	Малахіт + атакаміт; підшар куприту; SnO_2 локальні бар'єрні структури; $PbCO_3$ у мікродомішках
Зразок 3	Дуже рівномірне темно-буре тло; корозія дрібнозернис-та, без виражених «острівців»; зелені зони поодинокі; рельєф добре читається; поверхня щільна й стабільна	10R 3/3; L≈42, a≈22, b≈10	Темний буро-червоний (типовий купритовий тон)	Плівка щільна, добре прилягає; відсутні ознаки відшарування; стабілізований стан	Куприт (домінує) + тонкі SnO_2 прошарки; можливі $PbSO_4$ мікровключення; малахіт у мінімальній кількості

Патина трьох досліджених монет демонструє суттєві відмінності у фазовому складі, щільності та морфології, що зумовлюється різним хімічним складом сплаву та різними умовами тривалого побутування. Зразок 1 виявляє найбільш деградовану та багатофазну патину: поєднання малахіту, куприту, тенориту і хлоридних фаз свідчить про довге перебування в агресивному ґрунтовому середовищі з періодичними змінами вологості та засоленості. Шаруватість та схильність до відшарування вказують на низьку стабільність поверхневих утворень і потенційну реактивність під час подальших впливів.

Зразок 2 демонструє проміжний тип патини: присутність атакаміту та інших хлоридних мідних фаз разом із SnO_2 формує мозаїчну структуру з ділянками підвищеної крихкості. Це свідчить про перебування монети у вологому археологічному середовищі, де хлориди могли періодично активувати корозію. Попри це, загальна стабільність дещо вища, ніж у зразка 1, хоча залишкова небезпека хлоридів зберігається. Натомість, зразок 3 демонструє принципово інший характер поверхневих змін: патина монети атмосферного походження рівномірна, тонка та щільно прилягає до поверхні завдяки домінуванню куприту та стабілізуючих SnO_2-прошарків. Відсутність виражених малахітових і хлоридних фаз свідчить про тривале зберігання поза ґрунтовим середовищем та загалом високу стабільність утвореного корозійного шару. Таким чином, найстабільнішу первинну патину має зразок 3, найменш стабільну – зразок 1, а зразок 2 займає проміжну позицію, що визначає різний ступінь їхньої реактивності під час подальшого вторинного експериментального патинування.

Після завершення первинної характеристики монет та їх подальшої експозиції в контрольованих корозійних середовищах було здійснено систематичний аналіз змін поверхні, зокрема морфології та забарвлення сформованих продуктів корозії. Спостереження проводили за допомогою оптичного збільшення 20–40×, цифрової макрофіксації та кількісної оцінки кольору за системами Munsell і CIELAB, що дало змогу точно визначати фазові особливості, інтенсивність росту та хімічну природу новоутворених патинних шарів. Отримані дані узагальнено у таблиці 3, яка містить результати візуальних спостережень із відповідним розшифруванням кольорових характеристик.

Таблиця 3

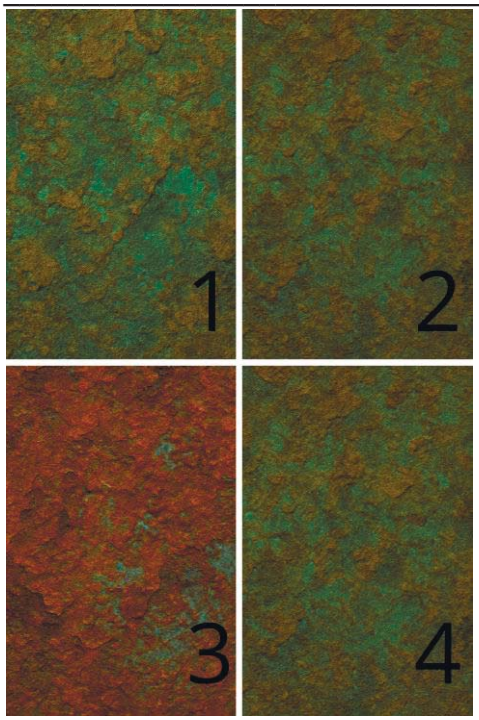
РЕЗУЛЬТАТИ ВІЗУАЛЬНОГО ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ ВТОРИННИХ КОРОЗІЙНИХ ПРОДУКТІВ БРОНЗОВИХ МОНЕТ

Умови експозиції	Зразок	Візуальні характеристики поверхні	Munsell	CIELAB (L, a, b)	Розшифрування кольору	Тип прилягання і поведінка плівки	Корозійна фаза
Гідрокарбонатне середовище	**Зразок 1**	Товсті листуваті агрегати, сильна неоднорідність, видимі пори та темні	5G 3/4	L≈35, a≈−18, b≈12	Тьмяно-темно-зелений із бурими домішками	Погано зв’язана; помітне шарування і локальне відшару-	Малахіт ($Cu_2CO_3(OH)_2$) домінує; підшар куприту; $PbCO_3$

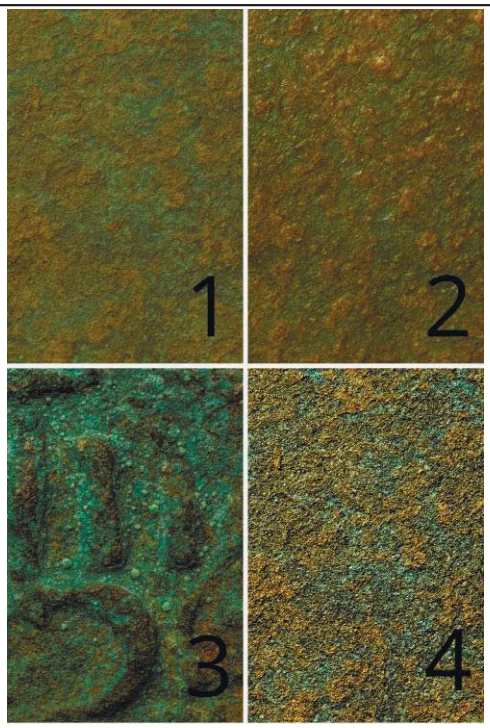
		плями				вання	включення; тонкі SnO_2-прошарки
	Зразок 2	Волокнисті / листуваті агрегати; місцями зернистість (Pb-вкраплення)	5G 5/6	L≈55, a≈−35, b≈35	Насичений зелений серед-ньої світлості	Помірно міцне приля-гання; локальні пластів-часті відшару-вання біля SnO_2	Малахіт основний; локальні $PbCO_3$; SnO_2 підшари
	Зразок 3	Тонкі волокна / листочки; рівномірна текстура	5G 4/6	L≈50, a≈−28, b≈30	Тьмяно-/серед-ньо-зелений	Досить міцне приля-гання; незначні локальні відшару-вання	Малахіт + тонкий куприт у підшарі; невеликі Pb-включення; тонкі SnO_2 прошарки
Атмосферне вологе середовище	**Зразок 1**	Тонка нерівна буро-коричнева плівка; місцями оголення	10R 2/3	L≈30, a≈22, b≈10	Темно-бурий із червону-ватим відтін-ком	Часткове приля-гання; схиль-ність до локаль-ного руйну-вання	Куприт (Cu_2O) + місцями тенорит/ок-сидні підша-ри; органічні / ґрунтові домішки впливають на тон
	Зразок 2	Рівна тонка буро-коричнева плівка; відносно стабільна	10R 3/4	L≈40, a≈25, b≈15	Темно-бурий, відносно рівний	Дуже щільне приля-гання; мініміль-не відшару-вання	Куприт (Cu_2O) з тонким стабілізую-чим SnO_2-підшаром
	Зразок 3	Дуже рівна та тонка купритова плівка; найстабіль-ніша	10R 4/5	L≈45, a≈20, b≈12	Середньо-темний буро-червоний	Дуже щільне приля-гання; практич-но, не відшаро-вується.	Куприт домінує; тонкі SnO_2-прошарки; можливі $PbSO_4$ локальні
Хлорид-вмістне середовище	**Зразок 1**	Дрібні яскраві зелені кристали порізно; численні темні зони; кірка крихка	2.5G 5/8	L≈50, a≈−20, b≈30	Насичено-зелено-бірюзо-вий з темніши-ми плямами	Слабке приля-гання; кристали легко обсипа-ються; висока крихкість	Атакаміт ($Cu_2(OH)_3Cl$) ± паратакасит; Pb-інклюзії підсилюють крихкість
	Зразок 2	Інтенсивні	2.5G	L≈60,	Яскравий	Дуже	Атакаміт /

		дрібні зелено-бірюзові кристали; типовий крихкий хлоридний наліт	6/8	a≈−28, b≈40	зелений, висока насиченість	слабке прилягання; кристали обсипаються	паратакасит (хлоридні фази); часткове заміщення Cu^{2+} Pb^{2+}
	Зразок 3	Менш інтенсивні кристали; хлоридний наліт частково зв'язаний	2.5G 5/7	L≈55, a≈−24, b≈36	Насичений зелений, трохи темніший	Помірно слабке прилягання; дещо стабілізований підшаром SnO_2	Атакаміт + куприт у підшарі; Pb-включення менш виражені
Комбіноване (карбонатно-хлоридне)	**Зразок 1**	Дуже неоднорідно: малахітні листки поруч із хлоридними кристалами; вогнища деградації	5G 3/6 + 2.5G 5/8	L≈45, a≈−22, b≈22	Змішаний зелений з бурими домішками	Нерівномірне прилягання: малахітні ділянки щільні, хлоридні – крихкі	Малахіт + атакаміт/паратакасит; $PbCO_3$/$PbSO_4$ локальні; SnO_2 покриває частково
	Зразок 2	Волокнистий малахіт із яскравими хлоридними вкрапленнями; проміжна стабільність	5G 4/6 + 2.5G 7/8	L≈52, a≈−30, b≈36	Суміш тьмяного та яскравого зеленого	Нерівномірне прилягання: малахіт міцний; хлориди крихкі	Малахіт + атакаміт; SnO_2 стабілізує карбонатні сегменти; Pb^{2+} підвищує крихкість хлоридних зон
	Зразок 3	Відносно однорідна суміш карбонатів і хлоридів; менше крихких ділянок	5G 4/6 + 2.5G 6/8	L≈48, a≈−26, b≈32	Помірно насичений зелений	Переважно щільне прилягання; локальні крихкі кристали	Малахіт + атакаміт (меншою мірою); SnO_2-підшари підвищують стабільність

Порівняльне патинування трьох монет – зразок 1, 2, 3 – у чотирьох контрольованих середовищах показало, що характер утворення вторинних корозійних шарів визначається як зовнішніми умовами, так і внутрішніми факторами: складом сплаву, наявністю стабілізуючих домішок, структурною деградацією поверхні та станом первинної патини. Отримані візуальні та морфологічні (рис. 2) дані чітко демонструють, що навіть за однакових умов експозиції монети реагують порізному, формуючи фази з іншою товщиною, щільністю, кольором і ступенем адгезії.



Зразок 1



Зразок 2

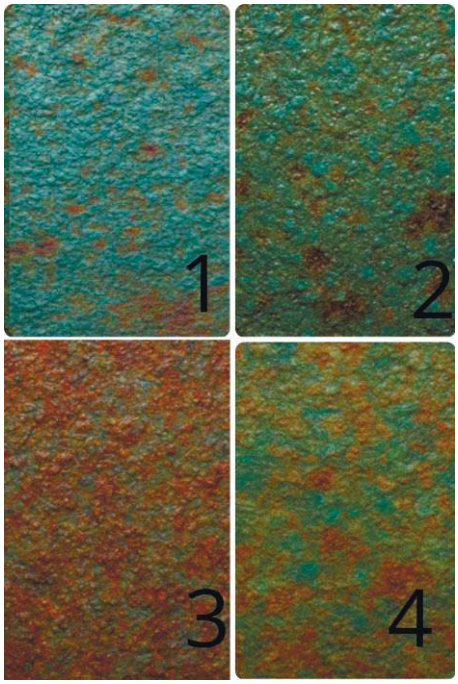


Рис. 2. Візуальна карта вторинних корозійних продуктів поверхні історичних бронзових монет після експозиції в корозійних середовищах (1 – гідрокарбонатне середовище; 2 – атмосферне вологе середовище; 3 – хлоридовмісне середовище; 4 – комбіноване середовище)

Зразок 3

Найбільш виражена нестабільність і неоднорідність властива зразку 1. На всіх етапах експерименту ця монета показувала слабку цілісність корозійного шару та схильність до шаруватості. У гідрокарбонатному середовищі вона формувала товсті, нерівномірні малахітові агрегати з локальними мікророзривами. У вологому атмосферному середовищі замість рівномірного купритового шару виникала плямиста оксидна плівка з темними включеннями, що, ймовірно, є залишками архаїчної ґрунтової патини. У хлоридному середовищі зразок 1 реагував найагресивніше: утворювалися крихкі атакамітові кристали з низькою адгезією, що спричинювали подальше руйнування поверхні. У комбінованому середовищі

всі ці процеси накладалися, що призводило до утворення строкатих, погано зв'язаних карбонатно-хлоридних зон. Ці спостереження повністю відповідають фізичному стану монети: сильно деградована первинна поверхня, неоднорідні домішки та значна історична корозія роблять її найбільш чутливою до змін pH та присутності агресивних іонів.

Монета зразка 2 виявила іншу специфіку, а саме високу чутливість саме до хлоридної корозії. Саме у хлоридному середовищі вона швидко формувала інтенсивно забарвлені, але крихкі кристалічні агрегати атакаміту з характерною для таких структур низькою адгезією. У гідрокарбонатному середовищі спостерігався більш збалансований розвиток малахітової патини, хоча свинцеві домішки локально модифікували морфологію, створюючи зернисті ділянки. У атмосферно-вологому середовищі монета формувала відносно щільний купритовий шар, значно рівномірніший, ніж у зразка 1, проте з окремими зонами мікронерівностей. Загалом зразок займає проміжну позицію: він здатний формувати стабільні карбонатні та оксидні фази, але різко втрачає стабільність у присутності хлоридів.

Зразкок 3 продемонстрував найвищу стабільність у всіх умовах експозиції. У гідрокарбонатному середовищі він формував рівномірний, компактний малахітовий шар з хорошою адгезією. У вологому атмосферному середовищі спостерігався дуже однорідний купритовий шар без виражених мікродефектів. Навіть у хлоридному середовищі патина залишалася помірно стабільною: хоча атакаміт утворювався, проте він не призводив до масового відшарування. Найбільш імовірною причиною такої поведінки є присутність рівномірного підшару SnO_2, що діє як бар'єрна та стабілізувальна фаза. У комбінованому карбонатно-хлоридному середовищі монета зразка 3 зберігала найбільшу структурну цілісність серед усіх зразків, хоча й формувала змішану патину.

Таким чином, отримані дані дозволяють зробити узагальнений висновок: стабільність вторинної патини – це комплексна характеристика, що визначається одночасною дією мікроструктури металу, вмісту олова і свинцю, ступеня первинної деградації та хімічної природи середовища. Найменшу стабільність і найсильнішу неоднорідність показав зразок 1, монета зразка 2 продемонструвала максимальну реактивність до хлоридів, тоді як монета зразка 3 виявила найбільш передбачувану та стабільну поведінку завдяки добре сформованому захисному підшару SnO_2.

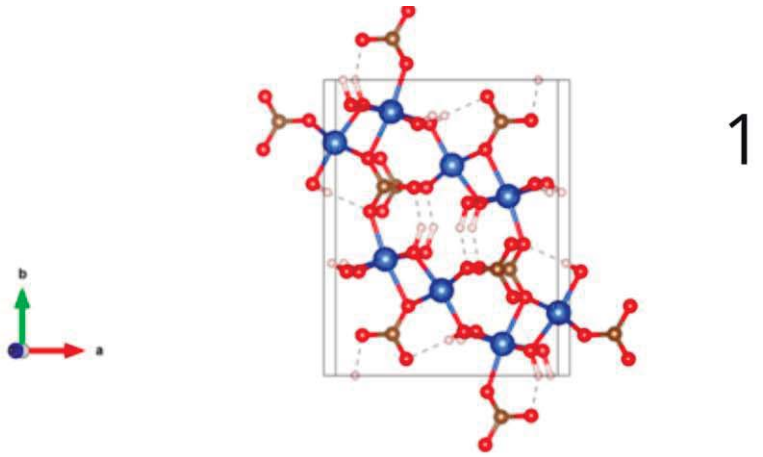
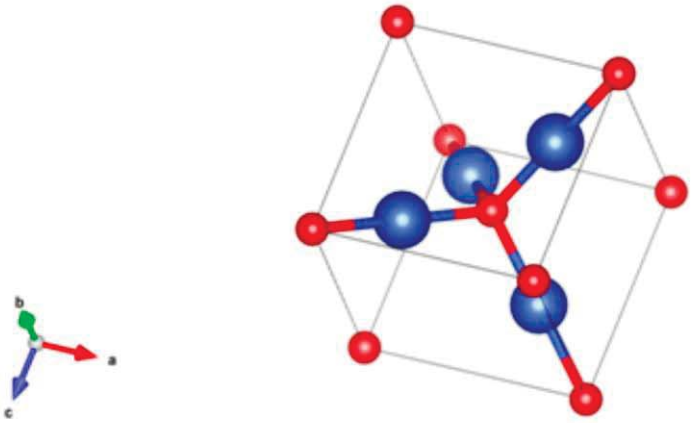
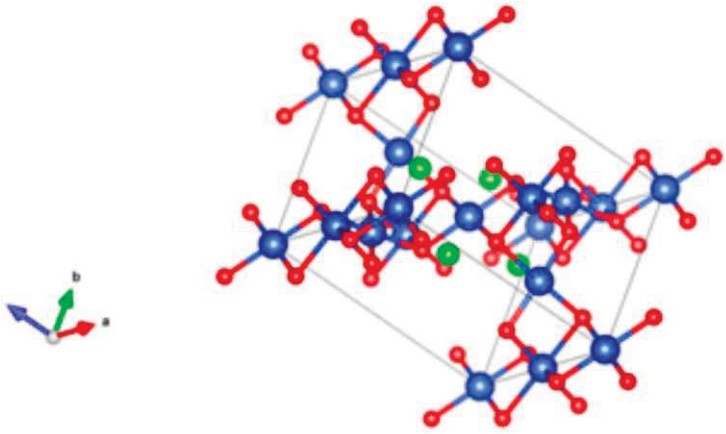
Комплексний аналіз результатів дозволив визначити чіткі кореляції між умовами експозиції, характером росту корозійних плівок та їх імовірною фазовою природою. Встановлено, що карбонатні середовища переважно приводять до формування волокнистих структур із типовою зеленню малахітових патин, тоді як нейтрально-вологі атмосферні умови сприяють утворенню рівних бурих плівок куприту, які характеризуються максимальною щільністю та стабільністю. Водночас хлоридо-вмісні середовища демонструють формування слабкоструктурованих кристалів атакаміту, чия нестійкість і крихкість можуть свідчити про ризик подальших деградаційних процесів, потенційно небезпечних для мідних артефактів.

Для встановлення зв'язку між атомною структурою корозійних фаз і

морфологією поверхні було проведено цифрове моделювання координаційних сполук міді за допомогою програмного забезпечення VESTA. На основі даних Crystallography Open Database були реконструйовані три ключові фази (таблиця 4), характерні для археологічних монет на основі мідних сплавів: малахіт $Cu_2CO_3(OH)_2$, куприт Cu_2O та атакаміт $Cu_2(OH)_3Cl$.

Таблиця 4

КРИСТАЛОХІМІЧНІ МОДЕЛІ ТИПОВИХ КОРОЗІЙНИХ ФАЗ АРХЕОЛОГІЧНИХ БРОНЗОВИХ МОНЕТ, ОТРИМАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ VESTA

Корозійна фаза	**Кристалохімічні моделі**
1.Малахіт $Cu_2CO_3(OH)_2$	
2. Куприт Cu_2O	
3.Атакаміт $Cu_2(OH)_3Cl$	

Аналіз охоплював оцінку геометрії координаційних поліедрів, конфігурацію атомів оксигену та хлору у координаційному оточенні, довжини

та характер зв'язків, ступінь асиметрії та інтенсивність ефекту Яна–Теллера там, де він можливий для Cu (II). Отримані дані дозволили зіставити структурні особливості кожної фази з їхньою типовою макроскопічною морфологією: волокнистими зеленими агрегатами малахіту, рівними темно-бурими плівками куприту та кристалічними зеленими утвореннями атакаміту.

Отримані дані підсилюють модельне структурне дослідження, оскільки морфології, зафіксовані експериментально, повністю відповідають координаційним особливостям змодельованих структур Cu(I)/Cu(II) фаз у VESTA. Таким чином підтверджується коректність застосування структурного моделювання як валідного інструменту попередньої ідентифікації корозійних продуктів у нумізматичних, археометричних та реставраційних дослідженнях.

Після відтворення кристалічних ґраток малахіту, куприту та атакаміту та інших у VESTA було здійснено порівняльний аналіз їх координаційних вузлів, просторової геометрії та типів міжатомних зв'язків (таблиця 5). Особливу увагу зосереджено на параметрах, які найбільшою мірою визначають морфологію корозійних плівок на монетах, а саме: характер і координації іона Cu(II), ступені симетрії координаційних поліедрів, наявності тетрагональних спотворень, пов'язаних із ефектом Яна–Теллера, та включенні атомів оксигену й хлору до найближчого координаційного оточення.

Отримані дані дали змогу виокремити ключові відмінності між розглянутими фазами та встановити їх структурні маркери, що проявляються на макрорівні у вигляді кольорових характеристик патин, текстури кристалізації та стабільності нашарувань.

Аналіз структури корозійних фаз міді та бронзи свідчить, що різні типи патини можна розпізнати за їхньою координаційною геометрією, ступенем асиметрії та наявністю хлоридів, карбонатів чи гідроксидів. Доведено, що малахіт і азурит, з їхніми карбонатними шарами та помірними деформаціями октаедрів CuO_6, зазвичай, указують на стабільну патину, тому такі монети потребують лише делікатного сухого очищення.

Таблиця 5

СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ ЗМОДЕЛЬОВАНИХ КОРОЗІЙНИХ ФАЗ МІДІ ТА БРОНЗИ ТА ЇХ КООРДИНАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ (ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛЮВАННЯ У VESTA)

Фаза	Геометрія координаційних поліедрів	Типи зв'язків і середні довжини, Å	Ступінь асиметрії	Ефект Яна–Теллера	Особливості включення O/Cl/S/CO_3/OH	Специфічні особливості на бронзі (Cu–Sn–Pb–Zn)
Малахіт $Cu_2CO_3(OH)_2$	Деформовані октаедри CuO_6 та $CuO_5(OH)$; стрічкові мотиви	Cu–O: 1.95–2.30; Cu–OH: 1.92–2.25	Помірна	Частковий (d^9 Cu^{2+})	O утворює шари; OH – H-зв'язки	SnO_2-прошарки інгібують ріст; $PbCO_3$ спричиняє зернистість; Zn – мінімаль-ний

						вплив
Куприт Cu_2O	Лінійна координа-ція Cu(I), кубічний каркас O	Cu–O: 1.84–1.85	Дуже низька	Відсутній (Cu^+ d^{10})	O утворює кубічну 3D-мережу	Sn робить плівку щільнішою; Pb → мікротрі-щини; Zn – незначний вплив
Атакаміт $Cu_2(OH)_3Cl$	Деформовані октаедри CuO_4Cl_2	Cu–O: 1.90–2.35; Cu–Cl: 2.75–2.95	Висока	Сильний (JT-спотво-рення)	Cl в аксіальних позиціях; OH формує тригональні мотиви	Pb^{2+} → підвищена крихкість хлоридних кірочок; SnO_2 зменшує ріст
Азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Деформо-вані окта-едри CuO_6	Cu–O: 1.95–2.40	Помір-на	Частковий	CO_3 групи формують тривимірні нашару-вання	Sn уповільнює перехід малахіт → азурит; Pb зменшує кристаліч-ність
Паратакасит / хлоридні фази Cu^{2+}	Деформо-вані CuO_xCl_y поліедри	Cu–Cl: 2.70–3.10; Cu–O: 1.95–2.30	Висока	Вираже-ний	Cl у аксіальних позиціях	На бронзі менш стабільні; Pb збільшує крихкість; Sn знижує утворення
Кассітерит SnO_2	Октаедри SnO_6, тетраго-нальна структура	Sn–O: 2.05–2.10	Низька	Відсутній (Sn^{4+} d^0)	O формує стабільний 3D-каркас	Формує захисний підшар; блокує дифузію Cl^-; стабілізує куприт
Плюмбонокаль-цит $PbCO_3$	Деформо-вані PbO_{12} поліедри	Pb–O: 2.55–2.85	Висока	Відсутній	CO_3 у викривле-них положеннях	Утворює локальні включення; спричиняє зернистість карбонат-ної патини
Англезит $PbSO_4$	PbO_{12} + SO_4 тетраедри	Pb–O: 2.60–2.85; S–O ~1.48	Висока	Відсутній	SO_4 стабільні у 3D-мережі	Формуєть-ся на Pb-вкраплен-нях; змен-шує одно-рідність патини
Гідроцинкуїт $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	ZnO_6 октаедри та ZnO_4 тетраедри	Zn–O: 1.95–2.15	Низька	Відсутній	Змішані CO_3/OH поліедри	Формує світлі матові шари; маркер Zn-вмісної бронзи

Натомість атаканіт і паратакасит, що характеризуються високою асиметрією та сильною участю Cl^- у координації, є ознакою «бронзової хвороби». Такі кірочки крихкі, активно ростуть і потребують негайної стабілізації (ізоляція від вологи, застосування інгібіторів Cl^-). Наявність SnO_2 (каситериту) у структурі патини – це позитивний сигнал, адже він формує щільний захисний підшар та уповільнює корозію, що властиво якісним олов'яним бронзам. Включення свинцю ($PbCO_3$, $PbSO_4$), навпаки, свідчать про зернисту, нестабільну патину, яка може відшаровуватися, а, отже, монети зі значним Pb у сплаві потребують обережного поводження та зберігання в середовищі з контрольованою вологістю. Легування цинком формує світлі матові шари гідроцинкуїту – це безпечний вид патини, який може бути використаний як діагностичний маркер латуней або Zn-вмісних бронз. Таким чином, розуміння структурних особливостей корозійних фаз допомагає правильно оцінювати стан монет, прогнозувати ризики та обирати найделікатніші методи консервації.

Для систематизації та подальшого використання результатів структурного аналізу наведено узагальнюючу таблицю 6, яка містить порівняльні параметри змодельованих корозійних фаз.

Таблиця 6

ХАРАКТЕРИСТИКИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МІДІ ТА ВТОРИННИХ ФАЗ БРОНЗИ ТА ЇХНІ МОРФОЛОГІЧНІ ВІДПОВІДНИКИ

Фаза	Ступінь окиснення Cu / металу	Тип координації	Довжини зв'язків (усереднені), Å	Колір патини	Морфологія
Куприт (Cu_2O)	Cu(I)	Лінійна координація CuO_2 у кубічному каркасі O	Cu–O: 1.84–1.87	червоно-бурий	щільна, рівномірна плівка, інколи склоподібна
Малахіт ($Cu_2CO_3(OH)_2$)	Cu(II)	Деформований октаедр [CuO_6], частково [$CuO_5(OH)$]	Cu–O_ax ~2.40; Cu–O_eq ~1.96	зелений насичений	волокнисті, радіально-променеві та листуваті агрегати
Азурит ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$)	Cu(II)	Деформова-ні октаедри [CuO_6]	Cu–O: 1.95–2.40	синьо-зелений, інколи темно-синій	крупніші таблитчасті або зернисті кристали
Атакаміт ($Cu_2(OH)_3Cl$)	Cu(II)	Змішаний октаедр [CuO_4Cl_2] (дуже витягнутий)	Cu–Cl: 2.75–2.95; Cu–O: 1.95–2.30	яскраво-зелений	дрібні пірамідальні колючі кристали, інколи порошиста кірка
Паратакаміт / інші Cu–Cl фази	Cu(II)	Деформова-ні октаедри CuO_xCl_γ	Cu–Cl: 2.70–3.10	світло-зелений	пухкі, дрібнокриста-лічні агрегати, нестабільні
Кассітерит (SnO_2)	Sn(IV)	Октаедри SnO_6	Sn–O: 2.05–2.10	білувато-сірий або безбарвний (прихований у шарі)	тонкі, щільні підшари, що стабілізують куприт; надзвичайно щільні
Плюмбонокальцит ($PbCO_3$)	Pb(II)	Деформова-ні поліедри PbO_{12}	Pb–O: 2.55–2.85	світло-кремовий,	включення у малахітових шарах,

				білуватий	зернисті плями
Англезит ($PbSO_4$)	Pb(II)	PbO_{12} + тетраедри SO_4	Pb–O: 2.60–2.85; S–O ~1.48	білий, світло-сірий	щільні мікрокристалічні включення, інколи сітчасті
Гідроцинкуїт ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$)	Zn(II)	ZnO_6 октаедри + ZnO_4 тетраедри	Zn–O: 1.95–2.15	світло-білий, інколи блідо-зелений	матовий тонкий шар, дрібні лускаті агрегати

Експериментальні спостереження у поєднанні з кристалохімічним моделюванням дозволяють встановити прямий зв'язок між структурними особливостями продуктів окиснення міді та морфологією патини, що формує цінний діагностичний інструментарій для нумізматики. Морфологія патинних нашарувань безпосередньо визначається координаційною геометрією сполук Cu(I)/Cu(II) та вторинних фаз легувальних елементів – Sn, Pb і Zn, що систематично відображено у таблиці 6. Завдяки цьому патина виступає не лише хімічним продуктом корозії, але й інформаційним маркером автентичності, технологічних традицій, умов зберігання та потенційної небезпеки деградації артефакту.

Куприт (Cu_2O), який характеризується симетричною лінійною координацією Cu(I) у кубічному каркасі оксигену, формує щільні, рівномірні, темно- або червоно-бурі плівки. Такі шари є стабільними і характерними для автентичного природного старіння монет. Морфологічна однорідність куприту, його висока щільність та обмежена проникність для вологи роблять цю фазу важливим первинним індикатором природного процесу патинування. За сприятливих умов Cu_2O може переходити у малахіт чи азурит, що свідчить про стабільний, некатастрофічний розвиток корозії.

На відміну від куприту, фази Cu(II) з деформованими октаедрами (малахіт та азурит) утворюють характерні волокнисті, листуваті, радіально-променеві або таблитчасті морфології. Малахіт формує смугасті та волокнисті зелені шари, які створюють природний захисний бар'єр, так звану «благородну патину». Азурит – синьо-зелений або синій мінерал із деформованими октаедрами CuO_6 – утворює крупніші зернисті чи таблитчасті агрегати. Ці морфологічні відмінності настільки характерні, що дозволяють нумізматам візуально відрізняти повільно сформовані, природні карбонатні патини від штучно прискорених або нанесених.

Особливу групу становлять хлоридні мідні фази – атакаміт та паратакаміт – зі змішаними витягнутими октаедрами $[CuO_4Cl_2]$. Їхня кристалічна асиметрія визначає формування колючих, порошистих або яскраво-зелених нестабільних кірочок. Саме ці фази є ключовими індикаторами «bronze disease» – небезпечного хлоридного процесу, що веде до прогресуючої та самоприскорюваної деградації монети. Рання діагностика атакаміту за морфологічними ознаками критично важлива для запобігання втратам нумізматичних колекцій.

Вторинні фази легувальних елементів також відіграють надзвичайно важливу роль у формуванні патини та її діагностичній інформативності. Кассітерит (SnO_2) утворює надзвичайно щільні стабілізуючі підшари, притаманні бронзам із високим вмістом олова. Плюмбонокальцит ($PbCO_3$) та англезит

($PbSO_4$) виявляються у вигляді світлих зернистих чи сітчастих включень, характерних для свинцевмісних бронз пізніших емісій. Гідроцинкуїт, який виникає в цинковмісних сплавах, формує матові тонкі білуваті шари. Таким чином, присутність цих фаз допомагає атрибутувати монети за типом сплаву, історичною технологією та умовами їх побутування.

У випадках можливої фальсифікації патини саме структурні особливості корозійних фаз можуть стати надійним індикатором її штучного походження. Синтетичний малахіт чи азурит часто мають надто однорідну зернистість і відсутність природних прошарків SnO_2 або $PbCO_3$, що закономірно формуються на справжніх бронзах; їхні кристали, зазвичай, більші, з «лаковим» блиском, що нетипово для природної патини з деформованими CuO_6 поліедрами. Особливо показові хлоридні фази: штучний атаканіт або паратакасит, отримані через агресивні реагенти, зазвичай, утворюють поверхневі хрупкі кірочки з відсутністю глибшої стратифікації та не демонструють характерних для природної корозії ЛТ-спотворень на межах зерен. Якщо монета справді виготовлена зі сплаву з оловом, у патині має бути присутній хоча б мінімальний каситерит SnO_2, який утворюється навіть при дуже повільній корозії; його відсутність при «глибокій» зеленій патині – сильний сигнал можливого штучного нашарування. Фальшиві Pb-вмісні фази також легко упізнати: замість природної зернистості та різноорієнтованих PbO_{12} поліедрів вони виглядають як порошкоподібний рівномірний шар або плями з різким контуром. Для оцінки справжності варто звернути увагу на: стратифікацію патини; наявність мікротріщин купритного шару; співвідношення різних фаз; наявність SnO_2 як «підпису» бронзи. Штучна патина ніколи не відтворює складну поліфазну структуру реального старіння, тому аналіз навіть базових морфологічних ознак уже дає нумізматам дієвий інструмент для виявлення підробок.

Аналіз таблиці 6 демонструє, що координаційна хімія вторинних фаз визначає не лише колір і текстуру корозійних нашарувань, але й обумовлює їхню стабільність, прогнозований напрям розвитку та ризики деградації. Це створює фундамент для науково обґрунтованої ідентифікації патин:

– відрізнення природних і штучних нашарувань, що є ключовим при визначенні автентичності;

– діагностики небезпечних хлоридних процесів на ранніх стадіях, що дозволяє уникнути руйнівної бронзової хвороби;

– атрибуції монет за складом сплаву та умовами побутування**,** спираючись на характер вторинних мінералів;

– оцінки довгострокової стабільності артефактів, включно з визначенням потенційних зон ризику.

Отже, структурно-морфологічний аналіз корозійних фаз, узагальнений у таблиці 6, формує систему наукових орієнтирів для нумізматики. Поєднання кристалохімічних моделей, морфологічних спостережень і практичних діагностичних критеріїв значно підвищує точність і наукову обґрунтованість ідентифікації патини, дозволяючи трактувати її не як побічний продукт корозії, а як цінний індикатор історії, автентичності та збереженості монетних артефактів.

Висновки. У межах проведеного дослідження встановлено, що корозійна поведінка бронзових монет є результатом взаємодії кількох чинників – хімічної природи середовища,

фазового та мікроструктурного стану металу, а також ступеня деградації первинної патини. Комплексний підхід, який поєднав модельне патинування, візуально-аналітичні методи та цифрову кристалохімічну реконструкцію корозійних фаз, дав змогу кількісно охарактеризувати закономірності формування малахітових, купритових і хлоридних утворень та встановити їх структурні передумови. Порівняльний аналіз патини трьох монет – ольвійського «борисфена», монети князівства Антіохії та копійки 1863 року – показав суттєві відмінності у стабільності корозійних плівок, їх щільності, морфології та адгезії. Найнижчу стабільність продемонстрував зразок 1, поверхня якого реагувала на всі типи середовищ утворенням неоднорідних, шаруватих і схильних до відшарування корозійних структур. Монета зразка 2 виявила підвищену чутливість до хлоридної корозії, що проявлялось у швидкому формуванні крихких атакамітових агрегатів. Натомість, монета зразка 3 характеризувалася найвищою здатністю до стабілізації вторинної патини, оскільки вона завдяки рівномірному підшару SnO_2 формувала щільні та добре зв'язані оксидно-карбонатні плівки навіть в агресивних середовищах.

Установлено, що формування малахіту домінує в гідрогенкарбонатних умовах, тоді як куприт утворюється у вологому слабкокислому середовищі, а атакаміт і споріднені хлоридні фази – у присутності Cl^- незалежно від ступеня відпочаткової деградації поверхні. Ці продукти мають різні морфотипи, оптичні характеристики та рівень адгезії, що уможливлює їх надійну ідентифікацію на основі комплексної кольорометричної та морфологічної оцінки.

Інтеграція експериментальних спостережень із цифровим моделюванням координаційних середовищ Cu(II) у програмах кристалохімічної реконструкції дала змогу пов'язати морфологію фактичних корозійних агрегатів із їх атомною структурою. Такий підхід не лише підтвердив структурні механізми виникнення різних фазових типів патини, а й засвідчив можливість прогнозувати потенційну стабільність корозійних шарів та визначати ризики їх руйнування.

Узагальнюючі результати дослідження:

1. Стабільність патини – це комплексна характеристика, яка визначається поєднанням складу сплаву, наявністю бар'єрних фаз (зокрема SnO_2), ступенем первинної корозійної деградації та впливу зовнішнього середовища і може слугувати достовірним маркером автентичності монет.

2. Хлоридні фази є найменш стабільними та найкрихкішими, становлять найбільшу загрозу для збереження монет і можуть сигналізувати про штучне втручання, тоді як купритові й малахітові плівки формують щільні, передбачувані структури, характерні для природного старіння.

3. Порівняльне патинування дозволяє виявити індивідуальні корозійні сценарії кожного історичного зразка і показує, що навіть за однакових умов експозиції реакція монет різного складу або виробництва може суттєво відрізнятися, що важливо для диференціації оригіналів і підробок.

4. Цифрове кристалохімічне моделювання (наприклад, у VESTA) ефективно уточнює фазову природу корозійних утворень та створює структурно обґрунтовані критерії для

ідентифікації автентичної патини, що дає змогу відрізняти її від штучно нанесених шарів.

5. Одержані результати створюють підґрунтя для розроблення стандартизованих цифрових баз патин і корозійних фаз, що може значно підвищити точність атрибуції, діагностики та реставраційної оцінки нумізматичних артефактів і ефективно протидіяти підробкам.

References

VESTA [Computer software]. (n.d.). https://jp-minerals.org/vesta/en/

Channouf, R. B., Souissi, N. & Bellakhal, N. (2015). *Bronze corrosion in aqueous chloride medium. Journal of the Tunisian Chemical Society, 17*, 57–63.

Scott, D. A. (1991). *Copper and bronze in art: Corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Eggert, G. (2023). 'Copper and Bronze in Art' and the search for rare corrosion products. *Heritage, 6*(2), 1768–1784. https://doi.org/10.3390/heritage6020094

Martens, E., et al. (2003). *X-ray diffraction analysis of ancient bronze corrosion layers*. *Materials Characterization, 51*(3), 239–248. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00066-5

González-Parra, G., Covelo, A., Barba, A. & Hernández, M. (2023). Electrochemical polarization as a sustainable method for the formation of bronze patina layers. *Sustainability, 15*(3), 1899. https://doi.org/10.3390/su15031899

Li, H.; Zhang, Z.; Guo, H.; Ren, C.; Liu, C.; Xiang, L. (2025). *Recent Progress on Corrosion Behavior, Mechanism, and Protection Strategies of Bronze Artefacts*. Heritage, 8(8), 340. https://doi.org/10.3390/heritage8080340.

Kimstach, T. V., Uzlov, K. I., Repyakh, S. I. & Solonenko, L. I. (2021). Аналіз впливу різних середовищ на корозійну стійкість мідних сплавів. *Металознавство та термічна обробка металів*, (94)3, 36–45. https://doi.org/10.30838/J.PMHTM.2413.010721.36.780

Yarmolenko, M. V. (2018). Investigation of electrical corrosion of copper and aluminum. *Scientific Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design, 2*(12), 34–41. https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/15947

Orlyk, V. & Kropivnyi, V. (2024). Copper coins of the Principality of Antioch (1103–1130): Physico-chemical analysis. *Eastern-European Historical Heritage Journal, 36*, 1–15. https://doi.org/10.24919/2519-058X.36.339342

Robbiola, L., Rahmouni, K., Chiavari, C., Martini, C., Prandstraller, D., Texier, A., Takenouti, H. & Vermaut, P. (2008). New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments. *Applied Physics A, 92*, 161–169. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4523-3

Channouf, R. B., Souissi, N. & Bellakhal, N. (2015). Bronze corrosion in aqueous chloride medium. *Journal of the Tunisian Chemical Society, 17*, 57–63.

Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). (n.d.). Retrieved November 18, 2025, from https://www.ccdc.cam.ac.uk/