

TRATAMENTE ANTICOROZIVE ASUPRA FIERULUI DACIC

În cadrul descoperirilor din cetățile și așezările dacice din Munții Orăștiei, un loc foarte important îl ocupă materialul feros, constând dintr-o largă gamă de unelte, arme, materiale de construcție, obiecte de uz casnic. Aflate în mai toate zonele locuite de daci, etalate în vitrinele muzeelor, cea mai mare parte dintre aceste piese de fier au fost ilustrate și comentate într-o monografie dedicată civilizației fierului la daci¹.

Aproape toate aceste obiecte, confecționate de faurii daci, afectate de incendiile ce au devastat locuințele și sanctuarele în timpul confruntărilor decisive cu romanii, precum și de cele aproximativ două milenii cât au stat îngropate în pământ, se află într-o stare de conservare destul de proastă, rugina atacându-le și distrugând, mai adânc sau mai puțin profund, părțile exterioare ale pieselor acum în discuție. În cazul unor piese de mici dimensiuni și subțiri a fost distrus în întregime și miezul, totul fiind transformat într-o crustă de oxid greu de conservat și restaurat, adeseori făcând greu de identificat forma și dimensiunile inițiale.

Există însă și unele excepții, la Grădiștea Muncelului, Fetele Albe și Costești fiind descoperite mai multe piese din fier, aproape necorodate. Este vorba, mai ales, de materiale de construcție, piroane, cuie cu partea superioară perforată (așa zisele cuie cu „ureche“, întâlnite în sanctuarul mare rotund, dar și în alte sanctuare) lame ondulate, care, introduse în capetele bărnelor opreau crăparea nedorită a acestora, precum și de unele ținte ornamentate, dintre care nu toate aveau rol constructiv, ci, mai degrabă, unul pur decorativ. La suprafața tuturor acestor piese se observă un strat de culoare roșie spre violet, cu luciu metalic, ce acoperă aproape în întregime suprafața pieselor. Pelicula astfel formată, asemănătoare patinei nobile de la suprafața pieselor de bronz, a protejat perfect obiectele de fier, sub ea agenții externi reacționând și nedistrugând metalul. Din păcate, nu întotdeauna prezența acestui înveliș al pieselor a fost remarcată la momentul potrivit, imediat după scoaterea din pământ, așa că unele piese au fost trimise la restaurare și în procesul de stopare a degradării lor s-a înlăturat, prin electroliză, împreună cu rugina și pelicula acoperitoare. Alte piese, deși descoperite cu 3—4 decenii în urmă, încă nu au apucat să fie restaurate, iar șederea îndelungată în pachete a făcut ca procesul de oxidare să se propage pe sub acest înveliș, care se desprinde astăzi sub forma unor plăcuțe de mici dimensiuni.

S-a presupus că această peliculă nu s-a format întâmplător, ci, mai degrabă, ea este urmarea aplicării conștiente a unui strat de „vopsea“

¹ I. Glodariu, E. Iaroslavschi, *Civilizația fierului la daci*, Cluj, 1979.

cu proprietăți anticorozive². Se știe că în zilele noastre se utilizează curent ca vopsea anticorozivă miniul de plumb împreună cu diverși lianți. Culoarea acestuia este apropiată de cea de pe piesele acum în discuție. Se știe cu precizie că miniul de plumb nu le era necunoscut anticilor, el fiind utilizat drept colorant, uneori și pentru a face mai vizibile literele unor inscripții săpate în piatră.

Analizele efectuate asupra acestor piese, în laboratoarele Institutului de Cercetări Miniere din Cluj și ale uzinelor „Armătura” au permis stabilirea compoziției peliculei de deasupra și totodată a metalului ce era acoperit de ea. Șase piese au fost investigate în 1981 prin metoda spectrografiei de emisie, iar a șaptea în 1995 prin fluorescența de emisie. Atât prin prima, cât și prin cea de-a doua metodă au fost puse în evidență un număr de 13 elemente, unele dintre ele întâlnite și în interiorul metalului, altele doar în partea sa superioară. Elementul major, atât în interiorul pieselor cât și în pelicula de la suprafață, este fierul, în compoziția sa apărând și mici cantități din alte metale, ajunse acolo din minereu, în procesul de reducere.

Ne așteptam ca plumbul să fie într-un procent destul de mare, însă, în mod neașteptat, acesta apare în primele șase piese, într-o cantitate mai mică decât în structura internă obișnuită a fierului dacic, iar în cea de a șaptea moștră el lipsește cu desăvârșire. Ipoteza că ne găseam în fața unei vopsele pe bază de miniu de plumb (Pb_3O_4) se năruia așadar.

Concluzia la care au ajuns specialiștii metalurghi care au analizat piesele este că ne aflăm în fața unei glazuri sau a unui email primitiv, aplicat în scopul ocrotirii piesei de coroziune.

Prin email se înțelege masa sticloasă, obținută prin topire, constituită din oxizi, care se aplică la suprafața unor obiecte fie în scop decorativ, fie pentru a le proteja împotriva coroziunii.

Stratul protector de pe piesele investigate avea o grosime uniformă, nedepășind 1 mm și o bună aderență la metalul de bază. În compoziția sa intră oxizi de Si, Al, K, Ca și Sn, cu punct de fuziune scăzut. În cazul pironului investigat prin fluorescență de emisie, s-a putut preciza că materialele minerale utilizate au fost SiO_2 (nisip) argilă, caolină și feldspat. Proporția $SiO_2-Al_2O_3$ este foarte apropiată de cea existentă în caolină. S-a folosit drept fondant K_2O și CaO . Cei doi oxizi în amestec cu nisipul, argila, caolina și feldspatul formează o masă cu punct de topire scăzut. De exemplu amestecul $K_2O \cdot 4SiO_2$ are punct de topire $770^\circ C$. Un asemenea amestec se poate topi ușor chiar și la un foc de lemne. CaO provine din piatra de var (calcar) iar K_2O poate proveni din cenușa rezultată în urma incendiului vegetației sau din unele minerale.

Așa cum rezultă din investigațiile executate recent³ tehnologia preparării și aplicării emailului era următoarea:

² Cel care a sesizat existența „vopselei” a fost regretatul Hadrian Daicoviciu. El a fost cel care ne-a sugerat să efectuăm analize, bănuind că vom constata prezența miniului de plumb.

³ Analizele au fost executate de către domnul inginer Gheorghe Topan, șeful laboratorului de investigații de la uzinele „Armătura” din Cluj-Napoca. Împreună cu colaboratorii domniei sale au adus și alte remarcabile servicii arheologilor clujeni prin analizarea unor piese de aramă preistorice. Îi mulțumim încă o dată pentru ajutor și menționăm că toate interpretările de natură tehnologică îi aparțin.

— Se macină și se amestecă în proporția convenită materialele minerale și fundantul.

— Se prepară o pastă folosind apa.

— Se încălzește piesa la 650—800°C.

— Piesa caldă se scufundă în pasta de email.

— Datorită temperaturii piesei, apa se evaporă rapid și rămâne pasta uscată. Încălzirea prealabilă a piesei, deși este de preferat, nu e însă obligatorie, emailul putând fi aplicat și la rece.

— Piesa acoperită cu pastă este introdusă în foc la cca. 8—900°C, unde stratul deșus se topește și se formează emailul (glazura) cu aspect sticlos. Aderența la metalul de bază este foarte bună datorită compatibilității emailului cu oxidul de fier format pe piesă la încălzire.

Se poate afirma cu deplină certitudine că formarea emailului pe obiectele de fier investigate este urmarea unui act premeditat, executat cu îndemănare. Aceasta este demonstrată de grosimea uniformă, aderența perfectă și nivelarea excelentă, atât pe suprafețe întinse cât și la muchii.

Rețeta emailului nu era mereu aceeași. În primele obiecte investigate s-a observat prezența într-o proporție mică, dar oricum suficient de mare spre a atrage atenția, a staniului. După cum se știe, acesta se găsește în natură, mai ales, în compuși: oxidul stanos (SnO) de culoare închisă și oxidul stanic sau bioxidul de staniu (SnO_2), care formează minereu numit casiterită. Se prezintă ca o pulbere albă, fără structură cristalină aparentă. În zilele noastre oxidul stanic se utilizează pe scară mare pentru fabricarea celor mai diferite emailuri, precum și a sticlei lăptoase. El are proprietatea de a se dispersa foarte fin, coloid, în topiturile sticlelor, făcându-le albe-translucide și mărindu-le rezistența la variațiile de temperatură și agenți chimici.

Lipsa din structura solului a staniului, exclude posibilitatea ca acesta să fi ajuns în compoziția emailului analizat, în mod accidental. Credem că este vorba despre aducerea oxidului din altă parte și introducerea sa intenționată.

Deși semnalată acum pentru întâia oară, prezența emailurilor în mediul dacic nu ar trebui să surprindă prea mult, căci acesta are o vechime considerabilă și o arie de răspândire apreciabilă la alte popoare.

Cunoscut în Egipt din preistorie, emailul a fost utilizat spre a acoperi unele perle albastre încă în 4000 î.Ch. Descoperirea emailului s-a datorat, desigur, unei întâmplări. Încălzirea unui tipar în care se găsea carbonat de cupru (malachit), utilizat drept colorant, sodă sau sare, toate curent utilizate, în combinație cu pudra rezultată din erodarea tiparului produceau un strat subțire de email⁴. Emailul, inițial albastru sau verde, putea fi de asemenea violet, alb, galben, negru sau roșu, în funcție de oxizii adăugați. Egiptenii numeau emailul *tchenet* („strălucitor“). Compoziția sa, silicat alcalin de sodiu, de calciu sau de potasiu, este foarte asemănătoare cu a sticlei, căreia îi va da naștere.

În Gallia, inițial, era utilizat doar emailul roșu⁵. Tehnica emailului roșu este foarte utilizată în atelierele Bibractei. Capetele cuielor deco-

⁴ J. Vercoeur, în *Dictionnaire archéologique des techniques*, Paris, 1963, p. 422.

⁵ R. Joffroy, în *DictArchTech*, p. 423.

native aveau hașuri paralele, fin incizate, care permiteau o mai bună aderență a emailului⁶.

Subliniem această analogie existentă în mediu celtic și atragem pentru viitor atenția asupra necesității unei mai minuțioase examinări a cuielor cu capul decorat, ce vor mai fi descoperite.

Este de subliniat, în final, că acest tratament cu rol anticoroziv și decorativ era aplicat exclusiv pieselor care, odată introduse în lemn, nu mai trebuiau scoase nicicând și nu era aplicat uneltelor cărora le-ar fi micșorat eficiența.

Totodată, este de subliniat încă o dată caracterul evoluat al metalurgiei dacice, înaltul nivel de cunoștințe acumulate de meșterii daci, care, obțineau în atelierele lor o largă gamă de unelte, arme și materiale de construcție, care, prin tratamente termice avansate primeau calități comparabile cu ale pieselor similare⁷ din mediul greco-roman.

EUGEN IAROSLAVSCHI

TRAITEMENTS ANTICORROSIFS APPLIQUÉS AU FER DACIQUE

(Résumé)

L'auteur s'occupe de matériaux de construction en fer découverts dans les citadelles des Monts d'Orăștie, matériaux dont la surface est couverte d'une couche au lustre métallique, de teinte rouge-violet et ayant la consistance de la patine noble qui se forme sur les bronzes. Les analyses effectuées sur cette couche, qui a rendu possible la bonne conservation des pièces ont débouché sur la constatation qu'il s'agit d'un émail, dont les pièces ont été enduites, lequel avait un rôle anticorrosif et décoratif. Cet émail appartient à deux types. Il s'agit des deux types d'émail suivants: dans le premier prédominant est l'oxyde de fer à côté de ceux de potassium et d'aluminium, tandis que dans le deuxième prédomine l'oxyde d'antimoine. Sont présentés les bulletins d'analyse pour sept échantillon d'émail.

⁶ *Ibidem*.

⁷ Vezi atât pentru Latène, cât și pentru epoci ulterioare studiul lui J. D. Bateson, *Enamel working in Iron age, Roman and Sub-Roman Britain — The Products and techniques*. BAR, British Series, 93, 1981, p. 7—18.

ANALIZA „VOPSEA”

Nr. crt.	Si	Mn	Mg	Pb	Sn	Fe	Al	Cu	Na	Ti	V	Ca	Cr
1	~ 10%	$10^{-2}/10^{-3}$	1%	$10^{-2}/10^{-3}$	0,3%	element major	urme	$\sim 10^{-2}/10^{-3}$	> 0,1%	—	—	< 1%	—
2	> 10%	$10^{-2}/10^{-3}$	≪ 1%	$10^{-2}/10^{-3}$	≪ 0,3%	element major	>> 3%	$\sim 10^{-2}/10^{-3}$	> 0,1%	⁰ 0,1%	0,003	< 1%	10^{-3}
3	> 10%	$10^{-2}/10^{-3}$	≪ 1%	$10^{-2}/10^{-3}$	>>> 0,3%	element major	>> 3%	$\sim 10^{-2}/10^{-3}$	> 0,1%	—	—	< 1%	—
4	> 10%	$10^{-2}/10^{-3}$	≪ 1%	$10^{-2}/10^{-3}$	>> 0,3%	element major	>> 3%	$\sim 10^{-2}/10^{-3}$	> 0,1%	—	—	< 1%	—
5	> 10%	$10^{-2}/10^{-3}$	≪ 1%	$10^{-2}/10^{-3}$	>> 0,3%	element major	>> 3%	$\sim 10^{-2}/10^{-3}$	> 0,1%	—	—	< 1%	—
6	> 10%	$10^{-2}/10^{-3}$	≪ 1%	$10^{-2}/10^{-3}$	>> 0,3%	element major	>> 3%	$\sim 10^{-2}/10^{-3}$	> 0,1%	—	—	< 1%	—

Sef laborator

dr. fiz. IVAN IOAN

Buletin de analiză
Piron fier cu glazură (email)

Compoziția chimică este exprimată în % pe greutate

Elementul	Concentrația	
	Fata siefuită (metal)	Fata neslefuită (glazură)
Fe	element de bază	element de bază
C	0,03	—
Si	0,15	2
Al	—	2...3
K	≤ 0,01	0,1...0,6
Ca	≤ 0,01	0,2...0,8
P	0,05	0,4
Mn	0,04	0,15
Mg	< 0,01	—
Ti	0,01	0,04
V	< 0,004	0,03
Cr	0,02	0,02
Ni	0,03	< 0,01
Cu	0,03	0,04
Sn	0,07	< 0,01
W	0,03	—
Pb	0,02	—
Bi	0,01	—
Mo	< 0,05	0,02
Sb	0,05	—

Întocmit
ing. Gheorghe Topan