

INTERVENȚII ASUPRA UNOR PIESE ARHEOLOGICE DIN FIER

ELISABETA MARIANCIUC*

elamarianciuc@yahoo.com

TEODORA JUGRĂSTAN*

dora_jugrastan@yahoo.com

INTERVENTIONS ON ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS MADE BY IRON

ABSTRACT: *The conservation of the patrimony is in the first of all a scientific research problem and then a technical execution one. The conservation and restoration of the iron artifacts represent in the most of time a challenge because the problems who appear are very specific for each one of the artifact. The process are complex, physical methods are combined with chemical methods to increase the number of positive results.*

KEYWORDS: *restoration, archaeologie, iron, corrosion, chemical treatments.*

REZUMAT: *Acțiunea de conservare a patrimoniului cultural este, în primul rând, o problemă de cercetare științifică și apoi de execuție tehnică. Restaurarea artefactelor din fier reprezintă de multe ori o provocare datorită diversității problemelor care pot apărea în cazul fiecărui obiect în parte. Procesul este complex, alternând metodele fizice cu cele chimice în vederea optimizării efectelor acestora.*

CUVINTE-CHEIE: *restaurare, arheologie, fier, coroziune, tratamente chimice.*

Prin activitățile lor de investigare, conservare, dezinfecție, tratamente chimice și mecanice, restaurări și alte operații, restauratorii și conservatorii fac ca piese din patrimoniul cultural național să fie salvate și să ajungă în expoziții sau în publicații de specialitate.

Acțiunea de conservare a patrimoniului cultural este, în primul rând, o problemă de cercetare științifică și apoi de execuție tehnică.

Piese arheologice aflate în colecțiile muzeelor sunt confecționate, în general, din șase elemente și din aliajele lor. Nu se cunosc date exacte despre momentul descoperirii lor dar se apreciază că ordinea în care aceste elemente au fost întrebuințate ar fi: aurul, cuprul, argintul, plumbul, staniul și fierul. (Kovats 2001, p. 86)

Din cele șase elemente, fierul a fost descoperit ultimul, datorită punctului său de topire foarte ridicat, 1539 grade Celsius, acesta necesitând folosirea unei tehnologii mai complicate pentru topire și aliere cu alte metale.

Descoperirile arheologice aduc în laboratoarele de restaurare piese confecționate din fier. Ele se găsesc de obicei într-o stare avansată de coroziune, datorită proprietăților metalului, cât și interacțiunilor fizico-chimice pe care le-au suferit în contact cu solul. Acțiunea agenților externi, contactul cu oxigenul

* Muzeul Județean de Istorie și Artă Zalău.

atmosferic și modificarea bruscă a umidității pot, de asemenea, înrăutăți starea lor de conservare încă din primele momente după îndepărtarea solului în care s-au păstrat.

Fierul este metalul cel mai predispus la acțiuni de coroziune. În stare ionică poate fi reprezentat prin compuși fero (II) și ferat (III). Ferații sunt combinații mai stabile care cedează oxigen și trec în combinații ferice Fe(III).

Combinațiile Fe(II) sunt de culoare verde deschis, instabile dar aceștia primesc oxigen cu ușurință și trec în ioni de Fe(III) de culoare gălbuie.

Suprafața pieselor arheologice din fier se acoperă cu un strat de oxid, care nu este un strat protector. La cea mai mică urmă de umiditate stratul de oxid se hidratează și devine strat de coroziune. Cercetările au demonstrat că pe lângă hidroxidul de fier sunt prezenți și combinațiile fierului în stare alfa și gama FeO(OH), ca oxizi de Fe(II) și Fe(III). Hidroxidul de fier Fe(III) la încălzire trece în FeO(OH) insolubil, apoi în oxid de fier Fe(III) sub formă de Fe₂O₃ (hematit). Acest compus poate fi redus la Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃) care poate fi redus apoi la oxid de fier Fe(II) de culoare neagră.

Pe lângă combinațiile fierului cu oxigenul, mai pot fi prezenți în stratul de coroziune carbonați de fier, fosfați de fier, sulfuri de fier. Acești compuși rezultă din combinațiile chimice la care participă fierul prin acțiunea factorilor din mediul înconjurător și din mediul de păstrare (solul).

Procesul de coroziune în cazul pieselor care au avut un contact mai îndelungat cu solul, depinde de compoziția solului. Solurile cu un pH basic au o acțiune mai lentă asupra pieselor din fier. Solurile nisipoase, mai permeabile, dezvoltă o acțiune de coroziune puternică. Pământurile compacte unde aerul pătrunde mai greu, ridică altfel de probleme.

Suprafața pieselor care sunt scoase din săpăturile arheologice prezintă hidrați de carbon care sub acțiunea unor bacterii din sol, activează procese de fermentație din care rezultă bioxid de carbon și hidrogen. Hidrogenul intră în reacție cu stratul de oxid de fier prezent pe suprafața piesei iar bioxidul de carbon determină un mediu anaerob în care se dezvoltă bacterii care ajută la reducerea sulfatilor.

Aceste două tipuri de bacterii pot activa procese complicate de coroziune.

Dintre produșii de coroziune ai fierului, deosebit de periculoși sunt compușii care conțin clorul. Ionii de clor au rol de catalizator în procesele de oxidare iar reacțiile în lanț dezvoltate nu pot fi oprite decât în lipsa umidității și a oxigenului, lucru greu de realizat.

Deci, pe suprafața pieselor în toată perioada în care au zăcut în pământ s-au desfășurat procese chimice complexe, de aceea, pe tot parcursul procesului de restaurare am încercat să eliminăm reacțiile chimice sau electrochimice agresive prin care, datorită coroziunii intercristaline, piesa să sufere și mai mult. (Kirianov, 1960, p. 67)

Fierul pune probleme speciale în procesul de restaurare și conservare, fiind un metal care se oxidează foarte repede, timpul necesar activării sau reactivării coroziunii fiind de doar 0,05 secunde, iar produșii de coroziune care se formează sunt foarte inestetici, deformând volumul pieselor. (Plenderleith, p. 130). Acesta este metalul cel mai dispus acțiunii de degradare chimică. Suprafața pieselor din fier se acoperă cu un strat de oxid, strat care nu este protector. La cea mai mică urmă de umiditate stratul de oxid se hidratează și devine un strat de coroziune. Spunem că fierul ruginește.

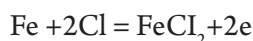
Atacul biologic declanșat ca urmare a descompunerii materialelor organice din sol, prin modificarea pH-ului, duce la coroziunea metalului. În cazul obiectelor dintr-un inventar funerar, piesele aflate în imediata apropiere a materialului organic încep coroziunea primele, datorită bacteriilor care convertesc sulfatii în sulfuri. (Madsen, 1987, p. 343–345)

Piese confectionate din fier, provenind din săpăturile de la castrele romane de la Buciumi și Romita au intrat în laborator în anul 2013, după ce au stat în depozitul de arheologie vreme îndelungată. Artefactele, într-un număr de 150 bucăți de piese, au fost puternic corodate stând sute de ani în pământ, iar atunci când au fost scoase la suprafață s-a constatat încărcarea lor cu un strat gros de produși de coroziune care le strică forma și aspectul. Am analizat piesele care aveau suprafețe neuniforme, deformate, piese

cu volum mai mare decât piesa inițială. Stratul care era depus pe suprafața piesei ne-a dat indicii despre gradul de coroziune al piesei.

Piese confectionate din fier ridică cele mai mari probleme de conservare și restaurare. Pe suprafața pieselor din fier, chiar și la contactul direct cu aerul, se formează straturi de oxizi. Aceste straturi nu sunt straturi protectoare ci dimpotrivă, pot declanșa procese grave de coroziune. În prezența unei cantități minime de umezeală, acești oxizi trec în hidroxizi sau oxihidroxizi, cunoscuta rugină.

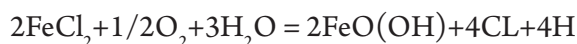
În cazul pieselor scoase din săpături arheologice, sigur avem de-a face cu un atac al clorului din sol asupra suprafeței metalului, când clorul cedează electronul său liber care inițiază un proces anodic de felul:



Electronii sunt atrași de zonele activate care se comportă ca niște catozi:



Reacția în ansamblu este:



Ionii de clor eliberați în flux continuu în prezența oxigenului și a umidității declanșează o reacție în lanț care durează până la consumarea integrală a miezului metalic. Piese confectionate din fier, scoase din săpăturile arheologice, din pământul în care au stat sute de ani și unde în timp s-a stabilit un echilibru, ajunse la suprafață, încep să reacționeze cu vaporii de apă, oxigenul din aer la care se adaugă clorul existent în produșii de coroziune. Reacția va continua până la consumarea totală a fierului, rezultând produși care schimbă radical aspectul inițial al piesei. Nu se poate pune problema stabilirii unui echilibru în acest caz. (Dirksen, 1997, p. 13)

În funcție de gradul lor de coroziune, piesele au fost împărțite în trei categorii: piese fără miez metalic, piese cu miez metalic în procent redus și piese cu miez metalic solid.

Piese care au fost catalogate ca fiind fără miez metalic au fost prelucrate ușor mecanic pentru a elibera suprafața lor de depunerile de cruste și de produșii de coroziune în care s-a prins și pământ. În acest scop am folosit frezele MTS și instrumentarul de detartraj. Am acționat cu grijă sporită datorită fisurilor care se evidențiau pe suprafața lor. În zonele foarte fragile, pentru a evita ruperea piesei, am efectuat întărirea zonelor sensibile cu rășină Araldyt AY103 și întăritor HY956. Piese au fost conservate cu Paraloid B72.

Astfel au fost restaurate și conservate fragmente din piese de fier.

În cazul unei lănci, de exemplu și a unei sulițe, metodologia de restaurare a fost schimbată datorită faptului că ambele piese prezentau miez metalic. În momentul descoperirii aveau depuneri mecanice și chimice de sol și urmele unor fenomene de coroziune multiple, care au slăbit rezistența mecanică a pieselor.

În privința stării de conservare, un rol important l-au avut caracteristicile fizico-chimice ale solului în care piesa a fost îngropată. Caracterul puternic alcalin al solului a acționat asupra pieselor confectionate din fier, ducând la efecte distructive majore asupra lor. Astfel a fost identificat un strat discontinuu de culoare neagră care ne-a indicat prezența magnetitei Fe_3O_4 . Acest produs este inert din punct de vedere chimic și formează un strat uniform pe întreaga suprafață a obiectelor pe care se află.

În cazul săgeții (nr. inventar 74/1971), fotografia nr. 2, provenind din Castrul de la Buciumi, ca urmare a diferențelor de potențial electrochimic, stratul de magnetită a acționat inițial sub formă de piting formând zone prin care coroziunea a pătruns în interiorul miezului metalic, transformând fierul în oxid feric (hematită) de culoare roșie cu aspect cornos. Totodată s-a constatat prezența clorurilor ferice și feroase, care au provocat îngroșări și desprinderi de material de pe suprafața pieselor, precum și depuneri mecanice de sol amestecate cu produși de coroziune.

Identificarea tuturor caracteristicilor amintite a permis alegerea metodologiei de lucru după care a decurs întreaga intervenție de restaurare. Prima etapa a restaurării a constituit-o îndepărtarea prin curățire mecanică uscată a depunerilor de sol, cu bisturiul și cu periile. Curățarea s-a realizat cu multă atenție pentru a nu desprinde fragmentele deja fisurate.

Starea precară a unor piese ca de exemplu cele din fotografiile nr. 3 și fotografiile nr. 4, provenind din săpăturile de la castrul roman de la Romita (lance nr. inventar 566/1996) și săgeata (nr. inventar 160/1996) de la castrul din Buciumi și faptul că miezul metalic a fost în parte transformat în produși de coroziune ne-a făcut să alegem o metodă de restaurare cu rol de stabilizare. În acest sens, am urmărit îndepărtarea clorurilor insolubile prin transformarea chimică a acestora în cloruri solubile, care să se poată îndepărta prin curățare umedă, efectuând un tratament chimic în baie de sulfat de sodiu în proporție de 25% în mediu alcalin de hidroxid de sodiu 2%. Pentru evitarea oxidării soluției, vasul se acoperă. Soluția de sulfat de sodiu fiind o soluție puternic reducătoare, a stopat înaintarea procesului de coroziune.

Odată cu schimbarea soluției, am prelevat probe pentru determinarea cantității de cloruri prin reacția cu azotatul de argint în concentrație cunoscută. După încheierea tratamentului de stabilizare a clorurilor, piesele au fost supuse operației de neutralizare prin fierberea lor în apă distilată. Operația a fost controlată cu hârtie indicatoare până la obținerea unui pH neutru.

Următoarea etapă a constituit-o uscarea pieselor. Având în vedere faptul că piesele confecționate din fier se pot recombina ușor cu oxigenul din aer și cu diferitele noxe care conțin sulf și clor, piesele au fost imersate în acetonă până la subtilizarea apei de către agentul volatil, urmată de uscarea lentă la temperatura de 40 grade Celsius, apoi la temperatura camerei.

Pentru îndepărtarea produșilor de coroziune care deformează aspectul pieselor s-au utilizat mijloacele curățirilor mecanice folosite în laboratoarele de restaurare. S-au utilizat freze dure și moi ale M.T.S., instrumentar de detartraj.

Utilizarea tratamentului de stabilizare a permis menținerea formei inițiale ale pieselor. Folosirea unui tratament chimic reducător cu scopul îndepărtării totale a produșilor de coroziune până la miezul compact ar fi deformat aspectul general al pieselor care ar fi putut avea consecință distrugerea lor. Materialele folosite au fost reversibile și compatibile lasând drum deschis unei noi intervenții de restaurare în cazul apariției unor fenomene de degradare.

O parte din piesele din fier scoase din săpăturile arheologice de Buciumi și-au păstrat miezul metalic, de exemplu lancea (nr. inventar 306/1970) din fotografia nr.1, coroziunea având efecte mai ușoare asupra suprafețelor lor. În această stare s-au găsit mai multe sulite și vârfuri de sulite. Ca atare, am hotărât în urma investigațiilor de laborator care se pot face în instituția noastră, utilizarea unui tratament reducător care are ca efect îndepărtarea totală a produșilor de coroziune, suprafața metalului fiind astfel curățată în întregime.

Procesul de restaurare a început prin spălări în apă cu perii dure. Tratamentul chimic a constat în imersii repetate în acid ortofosforic cu 5% inhibitor tiouree, atacul acidului fiind încetinit la suprafața metalului necorodat (Mihalcu 1970, p. 21). În urma tratamentului, pe suprafața pieselor au mai rămas niște puncte de coroziune care s-au îndepărtat prin mijloace mecanice.

Am creat pe suprafața metalului un strat rezistent la atacul agenților de mediu prin tratament de fosfatare în acid fosforic timp de 3 minute. Suprafața metalului s-a acoperit cu un strat de fosfat feric protector (Mihalcu 1970, p. 55). Conservarea finală s-a realizat prin imersie în Paraloid B72.

Din multitudinea procedurilor de intervenții asupra pieselor confecționate din fier, am încercat să alegem metodele cele mai compatibile pentru tipul de material și starea de conservare prezentate. Alegerea corectă a metodei de lucru și respectarea întocmai a condițiilor de conservare sunt esențiale pentru prelungirea vieții obiectelor de muzeu. Rezultatele intervențiilor noastre asupra a patru piese sunt ilustrate în fotografiile anexate. Piesele din fotografiile nr. 1, nr. 2 și nr. 4 sunt piese scoase din săpăturile de la castrul roman din Buciumi, iar piesa din fotografia nr. 3 este din săpătura de la castrul roman de la Romita.

BIBLIOGRAFIE

A.V. Kirianov, *Restaurarea obiectelor arheologice*, Editura Academiei, Moscova, 1960, p. 67.

Dirksen, V., *Journal of Conservation @ Museums Studies*, 3, 1997.

Madsen, Helge Brinch, *Artefact conservation in Denmark at the beginning of the last century*, in: Recent Advances in the Conservation Analysis of Artifacts, Jubilee Conservation Conference Papers, Summar. School Press, University of London, London, 1987, p. 343–345.

Kovats, T., 2001, *Mutargyvedelmi szoveggyjtemeny*, Miskolc, 2001, p. 86.

Mihalcu, M., *Conservarea obiectelor de artă și monumente istorice*, București, 1970.



Foto 1a: Lance – înainte de restaurare
Picture 1a: Lance – before restoration



Foto 1b: Lance – după restaurare
Picture 1b: Lance – after restoration



Foto 2a: Săgeată – înainte de restaurare
Picture 2a: Arrow – before restoration



Foto 2b: Săgeată – după restaurare
Picture 2b: Arrow – after restoration



Foto 3a: Lance – înainte de restaurare
Picture 3a: Lance – before restoration



Foto 3b: Lance – după restaurare
Picture 3b: Lance – after restoration



Foto 4a: Săgeată – înainte de restaurare
Picture 4a: Arrow – before restoration



Foto 4b: Săgeată – după restaurare
Picture 4b: Arrow – after restoration