

TEHNICI DE STABILIZARE CHIMICĂ PRIN DECLORURARE A FIERULUI ARHEOLOGIC. TEACĂ DE SABIE CELTICĂ - RESTAURARE ȘI CONSERVARE

Restaurator Ana Voinic

Problema conservării și restaurării pe termen lung a pieselor din fier arheologic este o problemă dificilă deoarece fierul este un metal cu reactivitate chimică mare în prezența aerului, umidității și a celorlalți factori de mediu nocivi (săruri, cloruri), astfel că procesele de coroziune se desfășoară cu viteză mare. De fapt, primele tensiuni, linii de slabă rezistență în structura metalică a fierului apar încă de la prelucrarea sa prin batere și căliri repetate (ex. cazul fisurilor la obiectele lungi - săbii, teci de săbii, vârfuri de lance etc).[3]

În funcție de mediul de zacere (sol, apă marină) și de condițiile fluctuante ale acestui mediu, coroziunea pieselor de fier poate avea un caracter inactiv chimic (condiții constante de mediu - situații mai rare) sau poate avea un caracter activ chimic, cel mai frecvent, datorat formării și dezvoltării compușilor clorurați instabili chimic de forma clorurilor feroase anhidre $FeCl_2$ sau clorurilor feroase hidratate $FeCl_2 \cdot 2H_2O$.

Specific fierului, compușii de coroziune au o densitate mai mică deci un volum mai mare, astfel că straturile de coroziune au un aspect masiv, grosier, se exfoliază și se fisurează ușor.

În realitate, compușii de coroziune se formează arbitrar, rezultă un amestec heterogen de compuși deci cel mai frecvent piesele din fier au o coroziune generalizată.

Intervențiile de restaurare conservare a fierului arheologic se fac după o analiză atentă a miezului metalic.

Piese din fier arheologic cu miez metalic și coroziune inactivă : se face o curățire mecanică ușoară pentru îndepărtarea straturilor groase de compuși, inestetice, apoi o protecție prin inhibare și peliculizarea suprafeței.

Pentru categoria pieselor arheologice din fier cu miez metalic solid și coroziune activă (compuși clorurați) sunt eficiente metodele reducerii electrochimice, termice și în plasmă.

Pentru piesele din fier arheologic cu foarte puțin miez metalic sau chiar mineralizate, cu cloruri, intervențiile de restaurare conservare au ca scop stoparea coroziunii active, mai exact eliminarea compușilor clorurați cu sau fără eliminarea celorlalți compuși de coroziune.

Alegerea uneia din metodele chimice de declorurare se face după caz, astfel : [2]

- extracția clorurilor prin solubilizare
- transformarea clorurilor prin oxidare
- izolarea "in situ" a clorurilor cu inhibitori
- conservarea sau transformarea compușilor de coroziune

În alegerea metodei de stabilizare chimică (declorurare) a fierului arheologic se ține cont și de alte câteva criterii, precum:

- eficacitatea și durata tratamentului
- flexibilitatea metodei, adaptarea la stări diferite de conservare, metale, materiale diferite
- posibilitatea unui tratament de masă
- prețul de cost al materialelor

Extracția clorurilor prin solubilizare depinde de proprietățile fizico-chimice ale straturilor de coroziune (structură cristalină, porozitate, textură, suprafață specifică), este determinată de procesele de difuziune ale reactanților dar și al clorurilor deci, parametrii de declorurare diferă, duratele de lucru sunt lungi, iar rezultatele pot fi inegale.[2]

Declorurarea prin extracție cu sulfid alcalin

Metoda constă în imersia obiectelor de fier într-o soluție de sulfid de sodiu Na_2SO_3 0,5 M (concentrație) în mediu alcalin de hidroxid de sodiu $NaOH$ 0,5 M (concentrație), la temperatura de $50^{\circ}C$ [2]

- sulfidul de sodiu Na_2SO_3 extrage clorurile (Cl^-) cu formarea sării $NaCl$ (clorura de sodiu) solubilă
- sulfidul de sodiu Na_2SO_3 (reducător) consumă oxigenul (O_2) din soluție cu formarea Na_2SO_4 (sulfat de sodiu) limitând astfel oxidarea fierului deci a coroziunii
- hidroxidul de sodiu $NaOH$ creează un mediu bazic (OH^-) cu $pH = 13$, favorabil pasivării fierului (Fe) cu formarea unei pelicule stabile de oxid feric (Fe_2O_3)

Pentru a mări viteza reacțiilor chimice, soluția este încălzită la $50^{\circ}C$ și agitată.

Controlul procesului de extracție (durata și finalul tratamentului) se face prin determinarea calitativă a clorurilor cu soluție azotată de argint $AgNO_3$ 2%. La piesele arheologice din fier necunoscându-se concentrația inițială a clorurilor din piese, dozarea se face indirect printr-o diagramă concentrație-timp:

- în stadiile inițiale de extracție când conținutul în cloruri este mare dar și viteza de extracție este mare, soluțiile de lucru se schimbă la 48 de ore, în continuare soluțiile se schimbă săptămânal sau lunar până la eliminarea completă a clorurilor.
- saturarea în cloruri a unei soluții este marcată de apariția unui palier pe curba concentrație-timp (concentrație constantă).
- sfârșitul tratamentului de declorurare este indicat de lipsa opalescenței ultimei probe de testare a clorurilor.

Alte variante ale metodei sunt [3] : extracția clorurilor în soluție de hidroxid de sodiu ($NaOH$), carbonat de sodiu (Na_2CO_3) 5% ($pH = 11,5$) sau soluție de sesquicarbonat de sodiu ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$) 5% ($pH = 9,5$). Aceste metode sunt eficiente atât pentru declorurare cât și pentru pasivarea fierului ($pH > 9$ optim) dar prezintă dezavantajul că pentru unele piese se poate realiza o extracție parțială și tratamentele sunt de durată.

Conservarea și restaurarea unei teci de sabie celtică

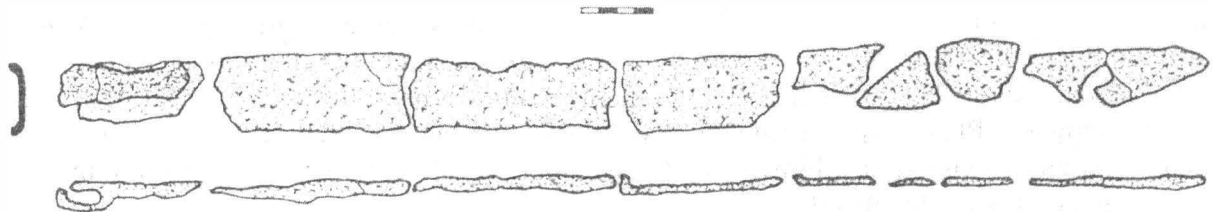
Teaca fragmentară, din fier, de factură celtică, a fost descoperită în campania de săpături arheologice de la Bîzdîna 1998, comuna Calopăr jud. Dolj, punctul "La Cetate". Teaca a fost găsită împreună cu mai multe fragmente ceramice de factură getică, pe locul unei fortificații getice și este datată cel mai probabil sec. III î. Ch.

Se poate presupune că teaca a aparținut unui războinic celt, la moartea căruia, armele s-au depus alături de corpul încinerat.

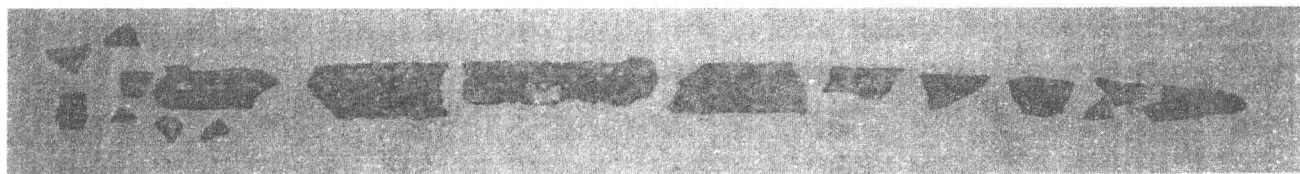
Teaca celtică a fost executată din fier, prelucrat prin batere și căliri repetate.

Piesa cu o lungime de aprox. 60 cm., este constituită din 9 fragmente mari și câteva mai mici, foarte fragile, poroase, cu compuși exfoliați, cu urme de fisurare, pierderi de material și două urme ale unei lipituri anterioare, conform schiței inițiale și a documentației fotografice dată de arheolog.

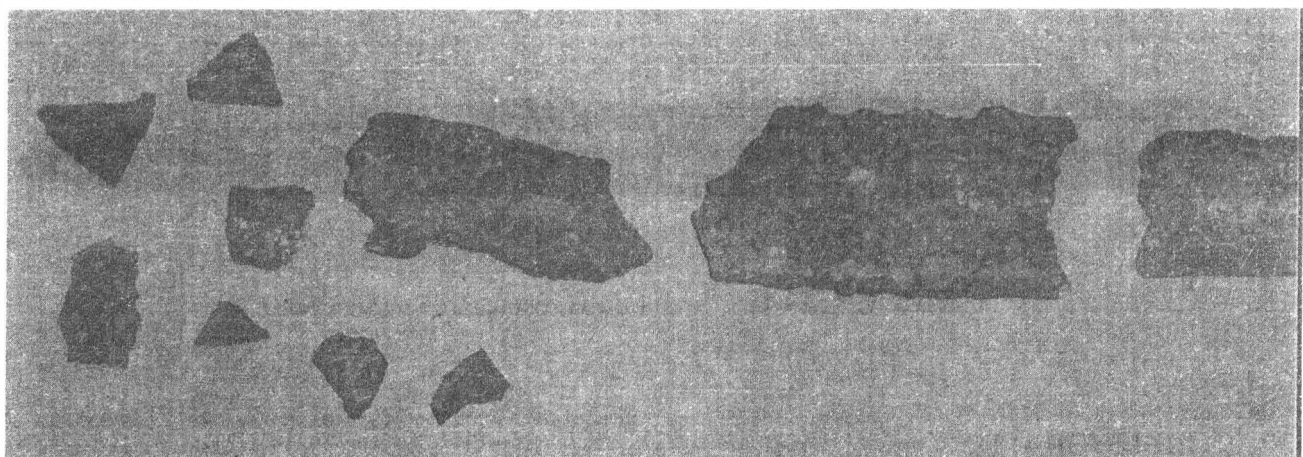
- coroziunea este generalizată sub forma oxizilor feroferici hidratați (rugina) $2Fe_3O_4 \cdot H_2O$ de culoare cenușie roșietică, iar compușii activi de coroziune (clorură feroasă $FeCl_2$) sunt depuși sub forma unor pustule prăfoase de culoare gri-galben
analiza chimică și radiografică a indicat că piesa mai are foarte puțin miez metalic, un grad avansat de mineralizare sub forma unor oxo-hidroxizi hidratați de fier stabili chimic dar și compuși instabili $FeCl_2$ și $FeCl_2 \cdot H_2O$



Teacă celtică fragmentară - schiță grafică arheologică



Teacă celtică - înainte de restaurare-conservare



Teacă celtică - detaliu, înainte de restaurare-conservare

Tratament de stabilizare aplicat

Deoarece teaca celtică a prezentat un grad avansat de mineralizare, s-a optat pentru metoda extracției clorurilor, considerată mai blîndă.

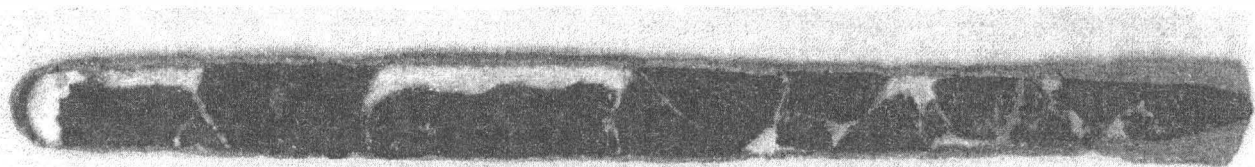
După o degresare preliminară cu alcool etilic, fragmentele numerotate ale piesei au fost imersate în soluții succesive de sulfît de sodiu (Na_2SO_3) 0,5M în mediu alcalin de hidroxid de sodiu ($NaOH$) 0,5M; fragmentele au fost menținute în aceste soluții, zilnic aprox. 8 ore după care au fost spălate, neutralizate, uscate în alcool și reimersate respectând cu grijă ordinea și număratoarea. În stadiile inițiale când clorurile au fost extrase rapid, soluțiile s-au schimbat după 8 ore, respective 16 ore (patru băi de soluții). S-a observat că în urma acestor imersii soluțiile se colorau rapid spre roșu și de pe fragmente se desprindea ușor rugină sub formă de praf; în urma acestor observații am considerat că mediul de reacție cu sulfît de sodiu alcalin este prea puternic pentru structura metalică foarte fragilă a piesei astfel încât am continuat tratamentul de extracție al clorurilor cu soluție de sesquicarbonat de sodiu ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$) 2%.

Fragmentele piesei au fost imersate în soluție de sesquicarbonat de sodiu 2% menținute zilnic cca. 8 ore după care au fost spălate, neutralizate, uscate în alcool și menținute astfel până a doua zi. Primele două soluții au fost schimbate după 24 de ore, următoarele după 32 respectiv 48 de

ore de reacție; durata totală a tratamentului a fost de cca. 450 de ore. Testul pentru determinarea clorului spre finalul tratamentului s-a făcut prin metoda cu azotat de argint $Ag NO_3$ 2% iar sfârșitul tratamentului de declorurare a fost indicat prin lipsa opalescenței ultimei probe de soluție.

După tratamentul de declorurare, fragmentele au fost neutralizate prin spălări repetate cu apă distilată până la PH neutru, uscate în alcool etilic, tratate cu benzotriazol (BTA) 2% soluție alcoolică (pentru inhibarea chimică a eventualelor puncte reactive din structura metalului) și conservate cu soluție alcoolică de tanin.

Lipirea fragmentelor și completarea golurilor conform schiței inițiale s-a făcut cu rășină epoxidică Araldite pe un suport de pânză din fibră de sticlă; excesul de rășină a fost polizat și suprafața șlefuită a fost conservată final cu soluție alcoolică de tanin.



Teacă celtică - fază intermediară, lipirea fragmentelor și completarea golurilor



Teacă celtică - fază finală după restaurare și conservare

BIBLIOGRAFIE

1. I. Stambolov "Coroziunea și conservarea antichităților și obiectelor de artă metalice"
2. Regis Bertholer, Caroline Relin "Conservarea în arheologie - Metode și practici ale conservării restaurării vestigiilor arheologice" Editura Massar Paris, Milano, Barcelona, Mexico 1990.
3. William Mourey "Conservarea antichităților metalice"

Summary

This paper presents the most used methods in stabilizing (removal of chlorides) archeological iron and compares their efficiency.

There are presented in more details the methods of removing chlorides used for very fragile pieces, almost mineralized, for example the method of alkaline sodium sulfite solution and method with sodium sesquicarbonate applied on a celtic sheath fragments from the 3rd century B.C.