



CARMEN MARIAN

Repere ale restaurării
textilelor arheologice
din mătase naturală

TEHNOPRESS

ETP

Tehnopress

CARMEN MARIAN

Repere ale restaurării textilelor arheologice din mătase naturală

ETP
Tehnopress

CARMEN MARIAN

Repere ale restaurării textilelor arheologice din mătase naturală



Tehnopress

Referenți științifici:

Prof. dr. ing. Mihai Ciocoiu – Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” Iași

Prof. dr. ing. Aurelia Grigoriu – Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” Iași

Cercetător dr. fiz. Virgil Bârboiu – Institutul de Chimie Macromoleculară
“Petru Poni” Iași

Carte apărută cu sprijinul S.C. “CONSTRUCȚII UNU” S.A.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

MARIAN, CARMEN

Repere ale restaurării textilelor arheologice din
mătase naturală / Carmen Marian, Iași

Tehnopress, 2001

p: 138

format 16 /23

Bibliogr. ISBN 973-8084-60-5

Memoriei părinților mei,
Cecilia și Neculai Știurcă

INTRODUCERE

Conservarea și restaurarea bunurilor culturale create de umanitate de-a lungul existenței sale constituie astăzi o problemă prioritară a majorității statelor lumii care fac eforturi susținute pentru salvarea acestor valori. În contextul actual al tehnologiilor avansate, al modificărilor la care este supus mediul înconjurător ca și al mutațiilor sociale, muzeele, păstrătoare ale vestigiilor istoriei și civilizației făurite de-a lungul mileniilor, desfășoară un amplu proces de conservare și restaurare a obiectelor de patrimoniu. În categoria acestora intră și textilele, peste care, de foarte multe ori, timpul și întreg cortegiul de vicisitudini și-au pus amprenta prin infinita varietate a formelor de degradare.

Alături de celelalte forme de cultură materială, obiectele textile au jucat un rol deosebit de important, încă din cele mai vechi timpuri, în crearea mediului ambiant al diferitelor categorii sociale, atât din punct de vedere funcțional cât și estetic. De aceea, studiile privind textilele, în general, și cele descoperite pe cale arheologică, în special, ne oferă posibilitatea cunoașterii unor aspecte deosebit de interesante ale vieții casnice și ale manifestărilor legate de viața cotidiană, reconstituind, astfel, imagini exacte, evocatoare ale vremurilor de odinioară. Dat fiind faptul că relativ puține textile arheologice au supraviețuit în timp, conservarea acestora este o necesitate cu atât mai stringentă, pentru ca aceste mărturii ale civilizației străvechi să poată fi transmise posterității.

Conservarea și restaurarea textilelor provenite din săpături arheologice pun, întotdeauna, probleme dificil de rezolvat deoarece, date fiind condițiile specifice în care au stat în pământ, acestea suferă o modificare a structurii lor. Diagnosticarea corectă a degradării textilelor arheologice, impusă de aplicarea unui tratament adecvat de conservare și restaurare, implică cunoașterea detaliată a modificărilor structurale ale materialului textil. În acest sens, lucrarea de față încearcă să-și aducă contribuția la elucidarea unor aspecte legate de degradarea țesăturilor de mătase naturală în condițiile mediului arheologic, în vederea îmbunătățirii metodelor de conservare și restaurare ale acestui gen de textile.

În capitolele I - III sunt prezentate aspecte generale ale activității de conservare și restaurare și ale istoricului mătăsii naturale precum și o sinteză a informațiilor privind biogeneza și îmbătrânirea filamentului de mătase naturală în condițiile mediului ambiant obișnuit.

În capitolele IV - V sunt prezentate studiile privind cercetarea mediilor arheologice precum și unele modificări degradative suferite de țesăturile de mătase naturală în condițiile mediilor de înhumare. Sunt descrise investigațiile realizate la nivelul filamentului de mătase naturală, prin microscopie, cromatografie, spectroscopie RMN, IR și UV vizibil, difracție de raze X, fluorescență de raze X, determinări vâscozimetrice de masă moleculară și de solubilitate. Evaluarea stării de degradare a mătăsii naturale este prezentată prin analiza comparativă a unor

caracteristici specifice diferitelor niveluri de organizare a structurii materialului proteic al unei mostre martor, nedegradate și al unor mostre prelevate din săpături arheologice ce diferă ca dată și localizare.

În ultima parte a lucrării (capitolul VI) sunt prezentate cazuri practice - procese de conservare și restaurare ale unor textile arheologice din mătase naturală, efectuate în cadrul Laboratorului de conservare și restaurare din Iași. Rezultatele cercetărilor privind mediile arheologice și acțiunea acestora asupra textilelor au permis aplicarea unor metode și tehnici de conservare și restaurare în măsură să asigure longevitate materialului textil.

Cartea de față, fără a avea pretenția de a epuiza toate aspectele legate de degradarea, conservarea și restaurarea textilelor arheologice din mătase naturală, urmărește ca, pe baza unei analize științifice, să ofere o serie de informații utile celor care au greaua misiune de a păstra și valorifica patrimoniul cultural național.

Mulumesc, pe această cale colegilor, atât din cercetare cât și din industrie, care m-au ajutat în realizarea părții experimentale. De asemenea mulțumesc, în mod special, domnului cercetător dr. fizician Virgil Bărboiu de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, pentru realizarea și interpretarea analizelor de spectroscopie.

Autorul

CAPITOLUL 1

ASPECTE ALE CONSERVĂRII ȘI RESTAURĂRII TEXTILELOR ARHEOLOGICE DIN MĂTASE NATURALĂ

1.1. Scurt istoric al conservării și restaurării obiectelor de patrimoniu

Procesul de formare a conștiinței naționale a determinat și intensificarea preocupărilor pentru păstrarea și conservarea patrimoniului național. Includerea României în circuitul economiei europene, ca urmare a slăbirii suzeranității turcești, îndeosebi după Tratatul de pace de la Adrianopol (1829), a permis pătrunderea din apusul Europei, alături de ideile de natură politică, filozofică, estetică și a concepțiilor privind păstrarea patrimoniului cultural.

Începutul activității de conservare și restaurare este legat atât de formarea unei conștiințe a patrimoniului, a existenței unor valori inestimabile de cultură materială și spirituală, cât și de crearea cadrului legal pentru ocrotirea și conservarea acestora. Activitatea de conservare și restaurare s-a dezvoltat după ce au luat naștere marile colecții și după ce au fost înființate acele instituții patronate de stat, specializate în păstrarea și ocrotirea acestora, și anume muzeele.

Activitatea de conservare și restaurare a evoluat în timp sub influența teoriilor moderne privind istoria artei și a impactului revoluției tehnico-științifice în viața socială.

La început, restaurarea însemna, de fapt, o problemă de rezolvare meșteșugărească, de îndemânare manuală, o activitate empirică desfășurată de persoane care lucrau izolat și care păstrau secretul descoperirilor. Toate aceste intervenții, întreprinse cu scopul de a reface unele obiecte de patrimoniu, nu pot fi considerate ca adevărate acte de restaurare întrucât, chiar dacă ele satisfăceau unele cerințe de acest gen, nu reprezentau totuși o preocupare care să constituie reflectarea conștientă a unei concepții științifice.

Abia atunci când restauratorul a devenit conștient de răspunderea pe plan moral, juridic și material, față de moștenirea înaintașilor și față de generațiile viitoare, activitatea de restaurare a căpătat noi sensuri. În 1973, prin adoptarea și aplicarea Legii ocrotirii patrimoniului național, s-a realizat o cotitură radicală în concepția de conservare și restaurare, activitate ce a fost canalizată pe principii științifice. Deși aptitudinile practice constituie și acum o componentă principală în formația restauratorului, cercetarea științifică este aceea care conferă dimensiunea exactă a acestei activități. Cunoașterea aprofundată a compoziției materialelor, a degradărilor suferite în timp, permite restauratorului să înțeleagă și să prevadă comportamentul obiectului muzeal atât în procesul de lucru cât și mai departe, în

relația cu mediul ambiant din depozit sau din expoziție, asigurând astfel adoptarea soluțiilor de conservare și restaurare cele mai adecvate.

Vestigiile trecutului constituie astăzi, pretutindeni în lume, obiect de atenție și de studiu, domeniu prioritar la nivel de stat, arie de conjugare a unor discipline științifice cu profiluri și metodologii proprii dintre cele mai diverse. Laboratoare și instituții specializate, organisme de cooperare internațională, oameni de știință și artă colaborează și depun eforturi susținute pentru conservarea și restaurarea bunurilor din patrimoniul civilizației universale.

Primul laborator muzeal a fost înființat la Berlin, în 1888. După primul război mondial i-au urmat altele, la început la Londra, apoi peste tot în Europa și Statele Unite. În perioada dintre cele două războaie mondiale a luat naștere prima organizație internațională de protecție a patrimoniului „International Office of Museums” care a organizat, în 1938, *Întâlnirea internațională pentru studiul metodelor științifice aplicate în examinarea și conservarea operelor de artă*, editând apoi periodicul *Museion*. Au urmat apoi numeroase alte publicații de specialitate.

Activitatea a cunoscut o perioadă de restrângere în timpul celui de al doilea război mondial, mai puțin în Italia unde, la Roma, a luat ființă, în 1939, Istituto Centrale del Restauro. După 1945, sarcina păstrării operelor de artă a fost preluată de organizații internaționale ca United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), International Council of Museums (ICOM), International Institute for Conservation (IIC), Rome Centre (International Centre for the Study of the Restoration and Preservation of Cultural Property).

În țara noastră, primul laborator muzeal de restaurare a luat ființă în 1952, în cadrul Muzeului Național de Artă din București. În anii următori au fost dotate cu laboratoare și celelalte muzee naționale din țară, încât astăzi există o rețea importantă, formată din specialiști cu preocupări de conservare și restaurare a obiectelor de patrimoniu care promovează o activitate bazată pe principii și metodologii științifice.

1.2. Conceptul de conservare și restaurare

Muzeele, instituții care păstrează și valorifică ceea ce omenirea a creat de-a lungul timpului, își exercită funcțiile într-o multitudine de activități specifice. Între acestea, de o importanță fundamentală, sunt și activitățile de conservare și restaurare a obiectelor de patrimoniu [42,123].

Conservarea și restaurarea sunt activități strâns legate între ele. Conservarea se ocupă de menținerea obiectului într-o stare cât mai apropiată de cea originală sau de cea creată după restaurare, în timp ce restaurarea își propune să redea obiectului o stare cât mai apropiată de cea a originalului, prin corectarea deteriorărilor apărute.

Conservarea obiectelor de patrimoniu reprezintă acea activitate rămasă mereu necunoscută publicului, asemănătoare cu munca perseverentă de întreținere a măsurilor de igienă generală practică de oameni pentru a evita îmbolnăvirea și răspândirea bolilor [44,86].

Restaurarea este o intervenție „chirurgicală” executată în laboratoare care se constituie în adevărate clinici a căror misiune este de a găsi și de a aplica cele mai adecvate metode de salvare a bunurilor culturale afectate. Aici obiectele sunt internate ca „pacienți” cu diferite afecțiuni ca: fragilizări, descompletări, rupturi, depuneri de murdărie, atacuri biologice, în așteptarea intervenției restauratorului.

Pentru a reuși să le păstrăm, iar atunci când sunt bolnave să le tratăm, obiectele de patrimoniu trebuie cunoscute și înțelese în complexitatea existenței lor, din punct de vedere atât al realizării materiale cât și al celei spirituale. Obiectele de patrimoniu înfruntă veacurile în două moduri: pe de o parte prin materialul și tehnica de execuție, iar pe de altă parte prin mesajul pe care îl adresează oamenilor din toate timpurile. Acestea reprezintă, de fapt, materializarea directă a unei idei sau a unui sentiment. Creația artistică sau științifică și valoarea emoțională a unui obiect nu se pot rupe de realizarea sa materială.

Conservarea și restaurarea presupun cunoașterea materialității obiectelor și a consecințelor acestei materialități: caracterul de neînlocuit și vulnerabilitatea la testul timpului.

Fiecare intervenție de conservare și restaurare constituie un caz particular care trebuie precedat de un studiu cât mai complet posibil al obiectului, privind natura constituenților, informațiile și mesajele pe care le poartă, contextul în care se poate încadra, evaluarea stării sale de degradare, cauzele probabile ale degradării, precum și prognoza posibilei evoluții. Înainte de a se concretiza în intervenția tehnică realizată pe material, procesul de conservare și restaurare constă, în prima etapă, în cercetarea critică a obiectului și a caracteristicilor sale. Între studiul preliminar care ghidează intervenția de conservare și restaurare și elementele de identificare și interpretare oferite de acesta, există întotdeauna o relație dialectică, intervenția tehnică, în sine, reprezentând expresia concretă a unei judecăți critice formate pe parcursul acestui proces.

Conservarea se ocupă cu etiopatologia, profilaxia și tratamentul de stopare a deteriorărilor bunurilor de patrimoniu. În cadrul procesului de conservare pot fi distinse două aspecte: conservarea pasivă și conservarea activă.

- *Conservarea pasivă (prezervarea)* cuprinde acele activități cu caracter profilactic ce acționează asupra ambientului pieselor de muzeu, cu scopul de a stabili și a păstra condițiile optime de depozitare, valorificare, ambalare și transport, încât factorii externi să nu solicite sau să solicite cât mai puțin posibil materialele conținute, în vederea menținerii constante a caracteristicilor fizico-chimice și biologice ale acestora. Aceasta presupune o activitate continuă, ce operează cu elemente exterioare obiectului de patrimoniu [114].

- *Conservarea activă* implică intervenția directă pe obiect, intervenție ce constă în îndepărtarea agenților de contact nefavorabili (praf, agenți vii) sau, uneori, în adăugarea unor elemente ce inhibă degradarea. Conservarea activă urmărește astfel stoparea directă a proceselor degradative.

Restaurarea se ocupă de restabilirea unității potențiale a obiectului de patrimoniu degradat, în cel mai deplin respect față de autenticitatea și integritatea obiectului care trebuie transmis așa cum a fost creat de autor.

Restaurarea are scop curativ și operează chiar cu suportul material al obiectului, incluzând reabilitarea unei structuri degradate, îndepărtarea unor adăugiri sau deteriorări și compensarea pierderilor. Este o activitate temporară, cerută de o necesitate stringentă (stare de conservare deficitară, procese de deteriorare evolutive, necesități de valorificare).

Această activitate presupune întotdeauna două etape: prima vizează stabilirea imaginii originale a obiectului, pierdută parțial sau estompată de timp (mesaj și morfologie) iar a doua constă în suma operațiilor prin care se asigură consolidarea structurii suport și redobândirea mesajului original. Proces deosebit de complex, restaurarea reprezintă în primul rând o activitate de minuțioasă cercetare și apoi activitatea de execuție propriu-zisă.

Intervenția de restaurare încearcă să anuleze deteriorările produse în timp, până la refacerea proceselor chimice acolo unde acest lucru este posibil, având în vedere, în acest scop, atât aspectele estetice cât și cele științifice. Dacă această intervenție s-ar baza în întregime pe criterii estetice, rezultatul ar fi doar un tratament de înfrumusetare, neglijând în întregime dezintegrarea interioară și continuă [153,152].

În activitatea practică, între conservarea activă și restaurare nu poate fi trasată o limită, acestea având mijloace și procedee comune, cum sunt desprăfuirea și spălarea cu care începe procesul de restaurare, operații ce fac parte și din sfera conservării active.

În acest sens, operațiile de curățire necesită o dublă abordare: înlăturarea depunerilor se realizează atât pentru a îmbunătăți aspectul obiectului (scop estetic și pedagogic), dar și pentru ca acești produși să nu constituie o sursă potențială de degradare. De asemenea, problema îndepărtării unei restaurări anterioare nepotrivite nu se pune numai din punct de vedere estetic sau istoric, ci și din motive de conservare. Imperativele conservării au, însă, întotdeauna prioritate.

Din punct de vedere al tratamentului, conservarea și restaurarea sunt activități legate între ele. În timp ce conservarea gravitează în jurul cercetării, înțelegerii și prezervării pe termen lung a materialelor din care este realizat obiectul, restaurarea are în vedere consolidarea structurii suport și redobândirea mesajului. Practic, cele două procese nu sunt ușor de delimitat. Fără îndoială că acesta este motivul apariției, relativ recente, a expresiei „conservare – restaurare” atunci când ne referim la ansamblul intervențiilor prezentate. Acești doi termeni, alăturați, pre-

supun conservarea în sens larg și restaurarea în sens restrâns, indicând complexitatea intervenției care implică asigurarea durabilității și integrității obiectului de patrimoniu, a posibilității de studiere și de prezervare – conservare. Dar, în egală măsură, se pune și problema stabilirii raportului dintre utilitatea socială a obiectului restaurat, sugerată prin relevarea și amplificarea mesajului său estetic, istoric, etc. și limitele impuse de conservarea acestuia.

Fie că este vorba de conservare, de restaurare sau de conservare – restaurare, fiecare dintre aceste activități urmărește, de fapt, un triplu obiectiv: durabilitatea, integritatea și accesibilitatea obiectului. Singura modalitate posibilă de a interveni asupra unui obiect de patrimoniu, fără a altera conținutul material și spiritual al acestuia, este aceea care se bazează pe o apreciere critică a obiectului, bine fundamentată din punctul de vedere al cercetării și care, urmărind realizarea acestor trei obiective în mod ierarhic, adoptă soluția care oferă cea mai bună conciliere între acestea. În vederea dirijării acestui efort, s-au format treptat principii general valabile pentru diferitele tipuri de bunuri culturale de patrimoniu. Aceste principii au devenit reperele teoretice și etice, elaborate și desemnate de către și pentru cei ce acționează direct asupra obiectului, deoarece aceștia sunt cei ce poartă, în ultimă instanță, responsabilitatea intervenției.

1.3. Principii ale conservării și restaurării textilelor

Restaurarea, ca disciplină științifică, se bazează pe principii a căror nerespectare duce la falsificarea mesajului obiectului de patrimoniu sau la deteriorări grave. [18,73,83,97,143]

Principiul admiterii necesității și oportunității tratamentului.

Având în vedere faptul că activitatea de restaurare are un anumit impact asupra obiectului, este absolut necesară, în primul rând, analiza aprofundată a deciziei de restaurare pentru obiectul de patrimoniu ce prezintă anumite forme de degradare, avându-se în vedere și posibilitatea opțiunii pentru păstrarea acestuia în starea sa „degradată”. Dacă, în această situație, expunerea în muzeu aduce prejudicii stării de conservare, se decide scoaterea obiectului din circuitul expozițional și prezervarea acestuia în depozit, executându-se, în scopul expunerii, replici ale obiectului. În cazul obiectelor ce nu prezintă procese de degradare evolutive, unii specialiști consideră că restaurarea ar afecta aspectul de „vestigiu al trecutului” și patina istorică.

Admiterea sau respingerea necesității restaurării trebuie stabilită în cadrul unei comisii din care fac parte proprietarul obiectului, conservatorul, analistul care a investigat degradările, restauratorul și specialiști din domenii adiacente celui căruia aparține obiectul. Aceleași comisii îi revine sarcina stabilirii priorităților de

restaurare care trebuie să țină seama, în primul rând, de starea de conservare a obiectelor de patrimoniu și apoi de celelalte aspecte (vechime, importanță, necesități expoziționale, motive economice).

Efectuarea intervenției de restaurare de către specialiști atestați, în cadrul organizat al unui laborator de restaurare. Numai mâna restauratorului, îndrumată de cunoaștere, sensibilitate și respect absolut acordat obiectului de patrimoniu, va asigura longevitatea acestuia. Bunele intenții nu pot avea efecte pozitive decât dacă sunt dublate de cunoaștere. Subiectivismul, inspirația de conjunctură, sunt factori care, în conservare și restaurare, pot face mai mult rău decât neintervenția.

Restauratorul, fiind cel chemat să opereze în primul rând asupra suportului material al obiectului de patrimoniu care, de fapt, încorporează și exteriorizează informația și imaginea, restabilește, pe cât se poate, integritatea structurii materiale restituind, implicit, și valoarea documentar-istorică și artistică.

„Primum non nocere” („în primul rând să nu vătămăm”) Ca și în practica medicală, activitatea de conservare și restaurare se desfășoară sub deviza acestui principiu căci, în fața unui obiect de patrimoniu, restauratorul trebuie să se comporte asemenea unui medic competent, călăuzit de bune intenții și de dorința de a nu pricinui nici un rău bolnavului.

Investigarea științifică și documentar-artistică a obiectului înainte de restaurare, în scopul unei diagnosticări exacte a alterărilor structurale, estetice și funcționale.

Această cercetare va avea în vedere atât conținutul material cât și fondul spiritual al obiectului și va fi realizată în deplină colaborare cu specialiștii implicați (analști, critici de artă, arheologi, istorici, muzeografi) în scopul de a reduce la minimum orice coeficient de eroare.

Investigarea sub aspectul material este necesară pentru a înțelege pe de o parte reacțiile obiectului față de mediul înconjurător în vederea creării unor condiții optime de păstrare, iar pe de altă parte, pentru a putea interveni pe obiect, în vederea stopării și corijării degradărilor, cu materiale și metode care să-i prelungească cât mai mult existența și să-i redea aspectul original.

Din punct de vedere al cercetării științifice, în domeniul restaurării, ca și în medicină, compartimentul de investigații reprezintă un auxiliar important al restauratorului, care îl ajută în diagnosticarea corectă a stării de conservare a obiectului și, implicit, în stabilirea unui tratament eficient. Începând cu determinarea naturii și proprietăților elementelor constituente ale obiectului, sunt analizate aici toate aspectele legate de deteriorare: agent de deteriorare, mecanism de acțiune, efecte produse. Pe baza acestor date se vor adopta tehnicile de restaurare cele mai potrivite cazului respectiv.

De asemenea, materialele cu care se intervine pe obiect sunt alese în urma unei minuțioase cercetări științifice astfel încât acestea să răspundă exigențelor de compatibilitate, specifice restaurării.

Examinarea științifică a devenit o componentă esențială a cercetării obiectului de patrimoniu nu numai ca un ajutor în alegerea unui tratament adecvat dar și pentru a furniza anumite informații privind datarea și autenticitatea sa. De exemplu în cazul textilelor, tehnica de lucru, unele particularități ale țesăturilor (lățime, lizieră, contextură), coloranții folosiți (naturali sau sintetici) pot fi elemente hotărâtoare în stabilirea epocii, provenienței și autenticității unui obiect.

Din punct de vedere al *cercetării documentar-istorice și artistice*, specialiștii din domeniile implicate vor întreprinde o judecată critică vizând identificarea acelor caracteristici proprii care definesc sau pun în lumină valoarea sau semnificația particulară a obiectului respectiv, decodificând astfel mesajul conținut, pentru a fi păstrat și transmis generațiilor viitoare. Atât conservarea cât și restaurarea își propun nu numai păstrarea și transmiterea unui anumit aspect care se adresează mai ales afectivității noastre, ci păstrarea întregii informații care ne leagă de alte epoci și zone geografice și care, de fapt, constituie înțelesul și valoarea obiectului respectiv.

Această cercetare continuă, de fapt, și în timpul procesului de restaurare. Întrucât beneficiază timp îndelungat de un contact nemijlocit cu obiectul aflat în tratament, restauratorul, prin observațiile făcute în timpul intervenției, pune la îndemâna criticilor de artă, istoricilor, muzeografilor, informații importante ce pot contribui la clarificarea unor aspecte extrem de utile cercetării obiectului de muzeu. Piese de patrimoniu, ca și oamenii, au o existență dublă: o ipostază oficială, oferită vizitatorilor și una intimă, secretă, descoperită în timpul restaurării.

Respectarea autenticității și integrității obiectului de patrimoniu asupra căruia au loc intervențiile de restaurare. Obiectul trebuie să rămână peste veacuri așa cum a fost creat de autor, fără să fie înlăturate, diminuate sau falsificate elementele ce compun structura materială sau fondul spiritual al obiectului. În cadrul intervenției de restaurare obiectul este factorul prim, determinant, iar restauratorul este factorul secund, auxiliar și subordonat ideii de ocrotire a patrimoniului.

A respecta integritatea unui obiect înseamnă a-i recunoaște o anumită inviolabilitate, a evita să aduci daune materialului original, a nu interveni asupra acestuia prin nici o modalitate care ar afecta în mod iremediabil posibilitatea tratamentelor alternative viitoare sau a căilor ulterioare de studiu. Uneori, însă, a încerca să asiguri, în același timp, atât durabilitatea cât și integritatea obiectului poate reprezenta o provocare imposibil de atins. Inevitabil, materia îmbătrânește și se transformă, iar intervenția de conservare și restaurare nu poate decât să încetinească aceste fenomene, acționând asupra mediului în care se află materia sau asupra materiei în sine, atunci când este cazul.

În cadrul procesului de stabilizare, de încetinire a proceselor degradative, uneori nu se poate evita modificarea constituenților materialului și, de aceea, în aceste situații limită, pentru a salva obiectul se acceptă compromisul de a sacrifica, bineînțeles cât mai puțin, din integritatea sa deoarece, altfel, ce s-ar mai putea studia mâine despre un obiect dispărut? [2].

Dificultatea respectării riguroase a integrității unui obiect este majoră mai ales atunci când acel obiect este descoperit sau redescoperit nu în starea sa originală (care a dispărut) ci prin conservarea a ceea ce a mai rămas din obiectul inițial, acest lucru realizându-se, adeseori, cu prețul sacrificării unei părți din istoria sa materială; se acceptă, astfel, compromisul între necesitatea conservării obiectului și dorința de a nu pierde nimic din ceea ce s-ar putea constitui, direct sau indirect, în informație. În acest sens, eliminarea, parțială sau totală, a produșilor de alterare, se realizează în urma unei analize obiective întrucât acești produși pot să reprezinte uneori o mărturie, dacă nu pentru obiectul inițial, atunci pentru o parte din istoria sa, legată de procesul de îmbătrânire și degradare.

Problema respectării integrității devine mai dificilă atunci când obiectul a suferit intervenții anterioare care l-au degradat sau i-au modificat mesajul original, conferindu-i o înțelegere discutabilă. În legătură cu îndepărtarea materialelor adăugate ulterior, unii specialiști manifestă o anumită reținere, considerând că acestea se pot constitui în parte inseparabilă a obiectului însuși.

Respectarea sau recuperarea integrității obiectului implică evitarea modificărilor de orice fel aduse autenticității și valorii documentar - istorice și artistice, îndepărtarea materialelor adăugate care maschează anumite aspecte și posibilitatea de interpretare corectă, precum și stabilizarea elementelor originale degradate și reintegrarea lor.

Din principiul respectării autenticității și integrității obiectului decurg anumite cerințe impuse intervenției:

- Intervenția se limitează la strictul necesar. Tratamentele aplicate au impact sever asupra obiectului cauzând, totuși, un anumit grad de deteriorare escamotat de ansamblul efectelor benefice ale restaurării. De aceea se impune manifestarea unei rețineri și a unei chibzuințe, cerința fiind „mai bine mai puțin decât prea mult”.

- Intervenția se execută într-o manieră discret vizibilă care își mărturisește prezența și limitele, dar care reîntregește obiectul, evitând în același timp stridentele cromatice, structurale etc.

- Reîntregirea obiectului prin completarea imaginii se realizează numai atunci când există informații asupra stării originale și încetează acolo unde începe ipoteza. Tentativa de a asigura un aspect identic între partea originală și partea refăcută riscă să pună în discuție autenticitatea obiectului restaurat. Zonele lipsă se refac într-o manieră ușor observabilă, obținută printr-o nuanță cromatică diferită, prin materiale distincte ca aspect sau prin marcarea zonelor reconstituite pe reversul obiectului (cazul tapiseriilor).

- Reîntregirea obiectului fără completarea imaginii se realizează prin estomparea discordanțelor apărute în unitatea sa ca urmare a degradării suferite (reintegrând fragmentele originale într-un fond neutru din punct de vedere al coloritului, structurii materialului, tehnicii aplicate).

Aceste cerințe suferă particularizări în funcție de tipul obiectului, de tehnica de lucru și de materialele folosite.

În cazul obiectelor textile, principiul respectării integrității exclude de la bun început orice tentativă de modificare dimensională, cum ar fi de exemplu decuparea unor fragmente din zone ce nu sunt vizibile și folosirea acestora pentru reconstituiri. Conform aceluiași principiu, restauratorul trebuie să recupereze orice fragment și să-l integreze în ansamblul obiectului, la locul potrivit. Nici o parte nu poate fi înlăturată din motive estetice sau ale stării de conservare deoarece, astfel, integritatea ar putea fi compromisă. Obiectul nu va fi nici modificat, nici înfrumusețat, ci doar conservat și consolidat într-un mod eficient și puțin vizibil, respectând concepția originală a acestuia.

În anumite situații, raportarea la forma originală devine o problemă cu adevărat dificilă deoarece obiectul textil și-a modificat total aspectul inițial, căpătând, în timp, o nouă destinație și formă.

În acest sens, unele textile, utilizate inițial ca piese individuale, au fost ulterior asamblate, pentru a constitui un singur obiect, cu o altă destinație (de exemplu un articol de îmbrăcăminte).

În alte cazuri, piese de costum au fost descusute și din părțile componente au fost confecționate alte articole (înelitori de pat, acoperăminte de mormânt). Cercetarea textilelor medievale din colecțiile românești a pus în evidență numărul mare de înelitori de altar, vâluri de iconostas, veșminte liturgice care la origine au fost costume luxoase. Restauratorul, împreună cu ceilalți specialiști, trebuie să decidă ce are de întreprins în astfel de cazuri: să reconstituie forma inițială sau să păstreze forma finală.

Principiul compatibilității tratamentelor (operații și materiale).

Restauratorul trebuie să fie foarte sigur că tratamentul propus va da rezultate pozitive și permanente. Nu de puține ori restaurări executate prin tratamente neadecvate au condus către rezultate care, la prima vedere, au părut excelente, dar, în timp, s-au dovedit ineficiente, uneori chiar dezastruoase. O restaurare realizată defectuos, în loc să sporească longevitatea obiectului, poate duce la distrugerea acestuia. De asemenea, trebuie avut în vedere faptul că restaurările repetate devin periculoase, cumulând de fiecare dată impactul nedorit asupra obiectului.

Compatibilitatea operațiilor și a materialelor de intervenție trebuie să fie analizată din mai multe puncte de vedere: al suportului material al obiectului, al degradării prezente și al efectului în timp. Pentru ca intervențiile executate în timpul restaurării să fie sigure, eficiente și durabile acestea trebuie să îndeplinească anumite cerințe:

- Materialele cu care se intervine asupra obiectului trebuie să fie stabile în timp și compatibile, din punct de vedere fizico-chimic și mecanic, cu cele ce alcătuiesc lucrarea originală, în scopul evitării efectelor secundare. Fenomenul de respingere, atât de cunoscut în cazul organismelor vii, se regăsește și în cazul obiectelor muzeale, când un tratament necorespunzător provoacă pierderi ireparabile.

- Din gama produselor și tehnicilor care corespund criteriilor de eficiență, permanență și stabilitate, nu se aplică acele tratamente care pot modifica structura microscopică a suportului material și care pot compromite astfel investigațiile ulterioare.

- Produsele chimice folosite trebuie să fie cât mai puțin toxice pentru a nu dăuna celor care, într-un fel sau altul, vin în contact direct cu obiectul (conservatori, vizitatori, cercetători etc.).

- Pentru a asigura eficacitatea, permanența și inocuitatea tratamentelor, se impune testarea acestora înaintea aplicării și experimentarea într-o mare varietate de situații posibile. Trebuie eliminată ideea că obiectele de patrimoniu ar putea fi tratate ca niște cobai. Prins în vârtejul noilor descoperiri, restauratorul contemporan poate fi ispitit să folosească nenumărate produse noi și, în special, pe acelea care apar în domeniul chimiei. Însă, din totalitatea noilor descoperiri, destinate de regulă altor scopuri, doar unele pot fi incluse în tehnologia procesului de conservare și restaurare, adoptarea și adaptarea acestora făcându-se cu multă prudență.

Principiul reversibilității tratamentelor impune obligația ca înainte de a întreprinde o intervenție de restaurare să avem siguranța că obiectul poate fi readus în starea sa inițială - materialele adăugate să poată fi, la nevoie, din nou separate de original fără a deteriora obiectul, lăsând posibilitatea aplicării, în perspectivă, a unor metode noi.

În realitate acest deziderat nu poate fi atins în totalitate. Orice tratament de conservare și restaurare are un impact asupra obiectului, provocându-i un anumit grad de deteriorare, escamotat de efectele benefice ale restaurării. În urma intervenției va rămâne întotdeauna, ca reziduuri, o cantitate infimă, microscopică, din materialul obiectului (fibre degradate, fragmente de fire metalice oxidate etc.). Aceste reziduuri nu pot fi eliminate în totalitate, ele cumulându-se, din păcate, în urma unor intervenții repetate pe obiect.

Principiul întocmirii și păstrării documentației de restaurare impune consemnarea analitică și cronologică a investigațiilor și intervențiilor ce au loc cu prilejul restaurării. Aceasta se constituie într-un dosar de restaurare al obiectului care va reprezenta punctul de plecare pentru orice intervenție sau cercetare ulterioară, permitând stocarea tuturor informațiilor apărute, chiar dacă acestea nu sunt sesizate ca descoperiri încă de la bun început.

1.4. Textilele arheologice – mărturii ale trecutului, restituite prezentului prin conservare și restaurare

Logica evoluției și a progresului asociază știința mai mult viitorului decât trecutului, mai mult inovației decât conservării. Cu toate acestea, progresul nu înseamnă numai îmbogățirea continuă a cunoștințelor pe care dorim să le transmitem

urmașilor noștri, ci și recuperarea și conservarea a ceea ce este unic și de neînlocuit - moștenirea pe care noi înșine am primit-o de la strămoși. Partea materială, tangibilă, a acestei moșteniri o constituie monumentele istorice și obiectele de patrimoniu care, din păcate, prin varietatea formelor de degradare suferite, poartă pecetea anilor pe care i-au înfruntat.

Între obiectele de patrimoniu, cele descoperite în urma săpăturilor arheologice reprezintă mărturii pretioase ale trecutului, pe care le mai putem astăzi vedea și atinge, constituind dovada materială a evoluției modului de trai, a inteligenței și sensibilității unei umanități pe cât de diversă, prin aspectele sale, pe atât de constantă în aspirații. Astăzi, mai mult ca oricând, oamenii de știință, prin aplicarea tehnologiilor avansate, au la îndemână mijloace tehnice diverse pentru a studia și conserva acest patrimoniu arheologic de valoare inestimabilă. Privirea subtilă a tehnologului, ochiul pătrunzător al fizicianului și chimistului, descoperă noi argumente științifice care refac traseul omenirii în evoluție, stabilind astfel coordonatele aventurii umane. Majoritatea obiectelor arheologice implică studii complexe, fiecare în parte reprezentând un mesager de semnificații multiple, a căror descifrare este posibilă doar printr-o cercetare specifică, pertinentă.

Între obiectele folosite de oameni din cele mai vechi timpuri, puține au fost atât de legate de viața cotidiană ca textilele. Căldura, locuința, hrana, au constituit dintotdeauna, factori vitali pentru existența umană, iar textilele au avut un rol de seamă în asigurarea fiecăruia.

Încă din preistorie, oamenii au folosit diverse obiecte textile sau veșminte realizate prin împletire sau țesere și, de aceea, cercetarea acestora este esențială pentru cunoașterea culturilor din trecut. Obiectele textile înlesnesc descifrarea unor aspecte legate de tehnologie, estetică, modă, viață socială, aspecte care permit reconstituirea vieții intime, a cadrului existenței diferitelor categorii sociale ale civilizațiilor străvechi.

Îmbinând tradiția cu arta, cultura cu tehnologia, țesăturile constituie, atât prin mesajul estetic, cât și prin informația tehnică, mărturii ale demersului artistului creator de altădată, interesat de jocul culorilor, armonie, formă, creator pentru care fiecare dintre etapele de elaborare - filare, țesere, vopsire, coasere - a reprezentat o modalitate de exprimare a frumosului și a ingeniozității.

Obiectele textile arheologice constituie o parte semnificativă a patrimoniului cultural. Cu toate că există numeroase surse documentare care oferă detalii privind materialele textile și prelucrarea lor, nici una nu poate suplini textilele ca sursă directă de informație. Salvarea și conservarea acestor obiecte este deosebit de importantă, cu atât mai mult cu cât doar o mică parte dintre aceste valori inestimabile ale trecutului au supraviețuit.

Obiectele arheologice nu devin valori de patrimoniu, mărturii intangibile ale trecutului sau componente ale patrimoniului colectiv chiar în momentul în care au fost scoase la lumină. „Descoperirea” și „citirea” acestora urmează să fie împlinită

prin activitatea de conservare și restaurare, aceste obiecte rămânând măcar pentru un timp piese ale unui „puzzle”. Pentru că, nu de putine ori, obiectele arheologice prezintă, în momentul descoperirii, o stare avansată de degradare, fiind greu de identificat. Problema integrității este complexă în cazul în care obiectele se prezintă sub forma unui amalgam de fragmente și produși rezultați din interacțiunea cu mediul în care au supraviețuit până în momentul respectiv. Pentru a descifra acest amalgam și pentru a identifica un astfel de obiect extrem de alterat este necesară o cercetare meticuloasă a ceea ce a rămas din obiectul inițial, care trebuie conservat și restaurat. Prin intermediul acestor intervenții de conservare și restaurare, uneori foarte dificile, obiectul devine într-adevăr accesibil.

În descifrarea obiectelor arheologice, restauratorul trebuie să ia în considerare, în primul rând, contextul arheologic imediat, asociativ. Anumite caracteristici ale înfățișării obiectului, funcția sa, semnificația sa nu pot fi înțelese decât atunci când obiectul este analizat în strânsă corelație cu mediul în care a fost descoperit. Unele aspecte pot fi ușor interpretate greșit: lipsuri, depuneri, deformări pot fi confundate cu efecte ale uzurii, poluării mediului sau ale degradării.

De asemenea, trebuie avut în vedere și contextul arheologic general: ceea ce știm despre obiect înainte de a-l studia. Recunoașterea anumitor trăsături se bazează în parte pe ipoteze preexistente. Astfel examinarea obiectelor este ghidată (dar nu constrânsă) de indicii oferite de serii de obiecte cunoscute sau similare. De aceea contextul arheologic general situează obiectele într-un ansamblu de referință.

Există și o relevanță variabilă a obiectului, în funcție de contextul său particular, în care pot interveni factori extrinseci dar care, totuși, influențează într-o largă măsură tratamentul aplicat (de exemplu o frecvență mare de apariție față de un specimen unic). În acest sens un obiect poate fi restaurat fie datorită faptului că reprezintă un exemplu tipologic, fiind ales din multe altele, asemănătoare, fie datorită interesului acordat trăsăturilor sale. Astfel contextul relativizează importanța obiectelor arheologice [2].

Multe dintre textilele arheologice sunt alcătuite, în întregime sau parțial, din mătase naturală. În procesul conservării și restaurării, cunoașterea degradărilor suferite de mătasea naturală în condițiile mediilor arheologice este deosebit de importantă, atât pentru a putea anticipa reacțiile obiectelor textile față de mediul înconjurător, în vederea creării unor condiții optime de păstrare, cât și pentru a putea interveni pe obiecte cu metode adecvate care să le prelungească cât mai mult existența.

Degradarea mătăsii naturale în condițiile mediului ambiant obișnuit se produce datorită acțiunii luminii, căldurii, oxigenului, umidității, poluanților atmosferici. Atunci când textilele sunt îngropate, condițiile mediilor arheologice vor accelera procesul de deteriorare existent, atât prin schimbarea bruscă a parametrilor de microclimat cât și prin apariția unor factori de deteriorare specifici noilor condiții de depozitare.

Degradarea mătăsii naturale a fost investigată mai ales din punct de vedere al funcționalității cotidiene, prin studii de îmbătrânire accelerată. O parte dintre cunoștințele obținute prin această cercetare pot fi legate de îmbătrânirea naturală a textilelor vechi de mătase, însă condițiile fizice și chimice diferite la care sunt supuse în mod natural textilele istorice în timpul vieții lor fac dificilă aplicarea acestei cercetări. Studiile de laborator, relativ simple, ale îmbătrânirii accelerate utilizează un număr mic de solicitări ce acționează pe o perioadă mică și cu o intensitate mare. În cazul îmbătrânirii naturale, asupra textilelor acționează un număr mare de solicitări moderate, de-a lungul unei perioade foarte lungi de timp, într-o manieră complexă [61,62,84].

Având în vedere faptul că intervenția de conservare și restaurare este realizată în funcție de cerințele materiei bolnave, cercetarea degradării textilelor arheologice este foarte importantă. De fapt, în funcție de rezultatele acestei cercetări și de tratamentul aplicat, putem spune că și dănuirea în timp a acestor piese va fi asigurată.

1.5 Mătasea naturală de-a lungul timpului

Fascinată pentru numeroase civilizații, mătasea, regină a materialelor textile, a fost utilizată din cele mai vechi timpuri datorită calităților sale unice, deosebite, de drapaj și luciu și pentru varietatea posibilităților de vopsire în nuanțe strălucitoare.

Specia sericigenă cea mai importantă, *Bombyx-mori*, a fost obținută prin domesticirea viermelui de mătase sălbatic *Bombyx mandarina Mori*, originar din sud-estul Asiei (China, Coreea, Japonia) unde mai există și astăzi. Această specie a fost ulterior răspândită și în Europa. Selecția aplicată de om și condițiile specifice de mediu au determinat, în timp, modificarea raselor vechi și apariția unor rase noi de viermi de mătase, complet diferite de cele originale.

Despre începuturile creșterii viermelui de mătase, istoria nu ne spune prea mult. Călători temerari din vremurile de odinioară relatează faptul că mătasea provenea dintr-o țară îndepărtată, unde era denumită „ser”. Romanii au dat numele de „Seres” locuitorilor acestei țări misterioase care nu era alta decât China, iar orașul de unde era cumpărată mătasea l-au denumit „Sera Metropolis”. Foarte puțini dintre cronicarii bătrânului Imperiu chinez au scris în paginile lor despre cultura viermilor de mătase. Faptele s-au petrecut demult și ele apar astăzi ca întâmplări de legendă, trăite odinioară cu adevărat. Se pare că arta creșterii viermilor de mătase și utilizarea mătăsii sunt atribuite printesei Lai Tsu (fiica împăratului Hoang) care, în sec. al XXVII-lea î.H., observând un vierme de mătase cum își fabrica gogoșa, a avut ideea de a rebobina și de a folosi acest minunat fir pentru țeserea hainelor împărătești.

Totuși, nu este nici o îndoială că în China existau, cu mult timp înainte, țesătorii și vopsitorii de mătase, unde se confecționau mantii, drapele și umbrele

pentru împărați, într-un sortiment splendid de motive și culori. În acest sens, una dintre primele relatări, datând din a doua jumătate a mileniului III î.H., menționează ca „leagăn” al țesătoriei de mătase, provincia Shantung [158].

Pentru chinezi, obținerea firului de mătase a constituit timp de aproximativ treizeci de secole, un secret bine păstrat, protejat prin decrete imperiale. Producerea țesăturilor de mătase era un mister de nepătruns, China detinând mult timp monopolul acestei industrii.

La început, producerea și folosirea mătăsii era un privilegiu imperial de care, mai târziu, s-au putut bucura și conducătorii provinciilor pentru ca, apoi, în sec. al VI-lea î.H., mătasea să devină un material folosit în mod obișnuit, pe scară largă. Începând cu sec. al III-lea î.H., mătasea depășește granițele Chinei, devenind unul dintre articolele cele mai importante ale comerțului cu Extremul Orient, cu toate greutățile și pericolele care amenințau călătoria în țara mătăsii. În sec. al IV-lea î.H., comerțul cu mătase atinge granițele Persiei, pentru ca, două secole mai târziu, pe căile comerciale istorice ce traversau Asia Centrală, să ajungă, în cele din urmă, în Europa, până în părțile sale occidentale. Drumurile mătăsii își au originile în provinciile occidentale ale Chinei de unde caravanele, încărcate cu mătase și alte produse de preț, străbăteau ținuturile nesfârșite din interiorul Asiei unde, la fiecare pas, domnea pericolul mongolilor nomazi. Construirea, în sec. al III-lea î.H., a Marelui Zid Chinezesc, a oprit atacul popoarelor migratoare, protejând astfel și comerțul cu mătase. În bazinul Tarimului (Asia Centrală), calea principală se despărțea pentru a înconjura, la nord și sud, acest deșert arid, oprindu-se în Bactria, veche provincie a Persiei (figura 1.1). De aici, mătasea și celelalte mărfuri erau transportate de negustorii persani în pietele importante ale Orientului Apropiat și ale Europei, Persia detinând mult timp controlul legăturilor comerciale între Est și Vest. Din Bactria, primul drum al mătăsii trecea prin Afganistan, către marile porturi indiene și, mai departe, pe mare, către porturile de la Marea Roșie și, de aici, la Alexandria și porturile europene. Al doilea drum trecea din Bactria către Turkestan și valea Ferganei (valea râului Sâr-Daria din Asia Centrală), traversând apoi Mesopotamia pentru a ajunge în porturile Siriei, până la Tir și Beirut [1,157]. Prin aceste porturi mătasea ajunge la Roma către sfârșitul sec. I î.H. Aici, prin strălucirea și frumusețea ei, devine unul din principalele articole de lux de la curtea imperială, contribuind și ea, prin prețurile costisitoare, la decăderea mărețului imperiu.

Între timp, indienii stabiliseră legături comerciale cu Estul și Vestul, prin porturile de la mare. Folosind avantajele musonilor, corăbiile navigau spre Golful Persic, Marea Roșie și spre alte direcții ca Arhipelagul malayez și porturile sudice ale Chinei. În India era cunoscută larva unui vierme de mătase care producea un fir de culoare galbenă, comparabil cu mătasea chinezească de culoare albă. Totuși, în India nu existau culturi extinse de dud și, deși fluturile viermelului de mătase la eclozare deteriora gogoasa, din motive religioase indienii nu-l omorau, mulțumindu-se, mult timp, cu înnodarea firelor rupte.



Fig. 1.1 *Drumurile comerciale ale mătăsii, pe mare și pe uscat*

De-a lungul timpului, depășind sfera strictă a domeniului economic, comerțul cu mătase și-a manifestat influența și asupra domeniilor cultural și politic. Se poate spune că firul de mătase, legând Orientul de Occident, a stabilit primul contact între civilizațiile indo-chineză și greco-romană, renumitul drum al mătăsii nefiind abandonat, de atunci, niciodată.

Trecând granițele Chinei, mătasea a găsit, în anumite regiuni, condiții tehnice de prelucrare ideale. Astfel în lumea antică, egiptenii erau deja maestri ai artei țeserii. De altfel, aici, în jurul anului 3000 î.H., erau fabricate, din in, țesături la fel de fine ca voalul. De asemenea grecii fabricau haine fine, din lână, reprezentate și în sculpturile antice, al căror tușu deosebit producea acele falduri inimitabile. Mătasea era, însă, o materie primă rară și foarte scumpă și, de aceea, uneori piesele textile chinezești erau destrămate iar din firele obținute se țesau, în amestec cu fire de lână sau de in, materiale denumite „subsericon” sau „tramsericon”.

În Europa, mătasea a fost cunoscută la început tot ca produs finit, firele fiind foarte rar importate. De aceea, pentru a realiza piese într-o gamă largă de modele și culori, era necesară, de multe ori, destrămarea țesăturilor importate. Adevăratele centre antice ale prelucrării mătăsii au început să se dezvolte în sec. I e.n., în orașele

din estul Mediteranei care concureau cu vestul continentului atât din punct de vedere economic, cât și cultural. Ateliere vestite ale țesutului existau mai ales în Alexandria, Antiochia și în Ierusalim, iar vopsirea era principala îndeletnicire practică în orașele feniciene Sian și Tir. În Imperiul Roman, industria prelucrării mătăsii s-a dezvoltat începând cu sec. al IV-lea e.n, după victoria creștinismului, când Constantinopolul devine noua capitală a imperiului. Monopolul imperial, impus la început, a constituit însă o frână în dezvoltarea atelierelor din Egipt și din Siria, ultimele fiind nevoite să facă față și concurenței atelierelor persane. În Persia, prelucrarea mătăsii, printr-o combinație fericită a tehnicii, a rafinamentului și a eficienței, devine o adevărată artă care va influența stilul mătăsii din Europa și Asia. Bizanțul a încercat tot timpul să învingă această concurență persană, fără a reuși însă [155].

În acest timp China a păstrat secretul și monopolul mătăsii. De-abia în sec. al IV-lea e.n., marea taină a viermelui de mătase a fost aflată și de țările vecine datorită unei curajoase prințese chineze care, căsătorindu-se cu regele regatului Khotan (o oază foarte populată a Turkestanului oriental), i-a adus în dar, ouă ale fluturelui de mătase, ascunse în buclele părului ei.

Tot prin contrabandă, sericicultura s-a extins, cam în același timp, în Coreea și apoi în Japonia, care devine cea mai importantă țară producătoare și exportatoare de mătase.

În sec. al VI-lea sericicultura a fost cunoscută și în Imperiul Roman, prin intermediul a doi misionari creștini care, în peregrinările lor prin Orient, au ascuns, în tiegele lor de bambus, prețioasele ouă de vierme de mătase pe care le-au dus la Constantinopol, în dar, împăratului Iustinian. După aflarea secretului mătăsii, în secolele care au urmat, țeserea mătăsii bizantine cunoaște o prosperitate deosebită. Acum iau ființă atelierele de țesut mătasea de la Constantinopol, Corint, Teba, Atena, iar mătăsurile cunoscute ca „imperialis” se bucurau de o preferință universală. Sfârșitul Imperiului Bizantin a dus la declinul artei brocartului din care mai regăsim și astăzi mostre prețioase în muzeele și colecțiile de textile.

Cunoașterea sericiculturii în celelalte părți ale Europei s-a datorat arabilor care, prin expansiunea din sec. al VII-lea, au răspândit-o din Caucaz până în Spania, trecând prin nordul Africii. Bagdad, Mossul și, mai târziu, Damasc au devenit principalele centre ale țesutului mătăsii. Sub influența Estului îndepărtat, a Indiei și apoi a Europei, țările Islamului au dezvoltat un nou stil al mătăsii, care stărnește admirația și în zilele noastre [155,158].

Tot prin intermediul arabilor, mătasea a ajuns și în Sicilia, unde industria mătăsii a cunoscut, în sec. al XII-lea, o amploare deosebită. De aici, ea s-a răspândit spre nord, în Lombardia și Venetia, la Genova și Florența – orașe care dădeau numele lor produselor de mătase pe care le fabricau (catifele, damascuri și brocarturi). În Italia, epoca Renasterii reprezintă, atât pentru arta prelucrării mătăsii cât și pentru comerțul cu mătase, cea mai înfloritoare perioadă.

Franta și-a procurat țesăturile luxoase de mătase din Italia, până în sec. al XV-lea. Importurile se făceau prin Lyon care, în 1450, primise monopolul comerțului cu mătase pentru întreaga Franță. Din sec. al XVI-lea, începe și aici să se dezvolte industria mătăsii, țesăturile lioneze concurând cu cele italiene, atât prin strălucirea culorilor și diversitatea motivelor florale, cât și prin calitatea materialului.

În sec. al XVIII-lea încep să apară mici centre de industrie a mătăsii la Lipsca (Leipzig), Berlin, Viena, apoi în orașe din Danemarca, Rusia, Suedia.

În Țările Române, în jurul anului 1348, ardelenii au fost primii care s-au ocupat cu creșterea viermilor de mătase. După aceea, activitatea s-a extins și în Banat ca, mai târziu, în sec. al XVIII-lea, creșterea viermilor de mătase să se generalizeze, devenind o ocupație și pentru munteni și moldoveni. Mătasea, cunoscută atât de timpuriu la Garvăn-Tulcea (sec. al XI-lea), a rămas mult timp un produs rar, folosit doar în cercul restrâns al curților domnești și al mănăstirilor. Odată cu dezvoltarea sericiculturii, producția de mătase obținută era prelucrată în gospodărie, obținându-se pânza denumită borangic, din care se confecționau iile, maramele și diverse alte produse textile.

Odată cu descoperirea Americii, viermele de mătase a fost trecut și peste ocean, ocolind astfel întreaga planetă.

Prin produsul muncii și tenacității sale, viermele de mătase a făcut posibilă, odinioară, legătura între toate popoarele lumii, întinzând, și în zilele noastre, o punte între civilizațiile trecute și prezente.

1.6 Țesăturile de mătase naturală - realizare tehnică și creație artistică

Țesăturile de mătase naturală, ca mărturii legate direct de viață, au avut de-a lungul secolelor o notă distinctivă, un stil aparte, imprimat pe de o parte de calitățile materialului, iar pe de altă parte de particularitățile fiecărei civilizații.

De-a lungul timpului, mătasea și-a adaptat un stil propriu, specific cerințelor materialului, legat atât de modul de țesere al firelor cât și de motivele ornamentale, stil ce nu a putut fi preluat, cu aceleași efecte estetice, de alte produse textile. Stilul mătăsii s-a dezvoltat în secolul al VI-lea în Persia, în timpul dinastiei sasanizilor și a fost, în final, desăvârșit și perfecționat de mahomedani. Acesta se caracterizează prin modele și desene care nu atrag atenția prin subiecte, dar care pun în evidență caracterul specific al mătăsii, și anume luciul său [156].

Relatările scrise și studiile bronzurilor antice au evidențiat faptul că, la început, mătăsurile erau țesături simple, vopsite în culori strălucitoare. În jurul anului 2000 î.H., odată cu introducerea modelelor pictate sau brodate pe suport de mătase, apar elemente ale artei naturaliste prin reprezentări ale dragonilor, priviți ca divinități, alternând cu reproduceri de animale reale, încadrate de benzi sub forma chenarelor decorative. Aceste realizări, ce nu pot fi totuși considerate creații ale artei

teserii, necesitau un fundal neutru care însă nu putea fi conferit de luciul caracteristic mătăsii. Treptat se va renunța la tehnica broderiei. Spre sfârșitul secolului al II-lea e.n., meșteșugarii încep să țasă modele din mătasea însăși. Legătura simplă, cu efect de dungi, folosită în mod obișnuit, este treptat înlocuită cu legătura diagonal a cărei ordonare în linii oblice a punctelor de legare constituie, implicit, un element al creației artistice.

Treptat, au început să fie adoptate motivele orientale misterioase, pe mătásurile din această perioadă apărând frecvent figura unui erou care ucide un leu, erou care în perioada următoare se contopește cu figura unui călăreț grec, apoi cu idolul persan Ormuzd și, mai târziu, cu figura Mântuitorului. Subiectele pur creștine erau rare, chiar și după expansiunea, din secolul al IV-lea, a Imperiului Roman. Subiectele biblice și ecleziastice, tratate în manieră naturalistă, apar preponderent în secolele al V-lea și al VI-lea (figura 1.2) [156,154].

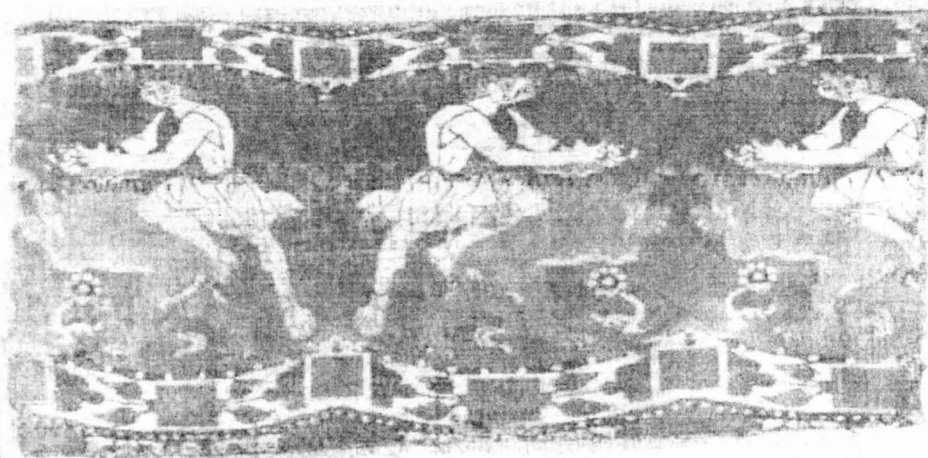


Fig.1.2. Țesătură de mătase bizantină (sec. VI – VII)

Stilul creștin în mătase a atins perfectiunea în Egipt, între sec. VII– IX, prin așa numitul stil copt care a avut ca sursă de inspirație desenele babiloniene antice, cu grifoni pereche polenizând un palmier. Este stilul mătăsii din perioada sasanidă din Persia, un stil adaptat perfect materialului, a cărui strălucire este pusă pe deplin în valoare, un stil în care atât policromia bogată, cât și motivele pereche, plasate simetric față de o axă longitudinală și încadrate în medalioane care se repetă, au făcut din aceste creații adevărate capodopere ale artei țeserii. Meșterii sasanizi au

dezvoltat o tehnică de țesere a motivelor pereche prin care fiecare motiv este repetat, în poziție inversată, ca și cum ar fi reflectat în oglindă. Sasanizii au fost primii cărora le-a venit ideea de a împărți urzeala motivului pereche în două zone situate de o parte și de alta a axei de simetrie longitudinală a medalionului. Prin evoluția identică a firelor de urzeală situate simetric față de această axă, la inserarea firului corespunzător de bățătură se realizează o distribuție simetrică a punctelor de legare, obținându-se astfel, în cele două zone, motivul și imaginea în oglindă a acestuia (motivul pereche). Acest procedeu a fost apoi repetat pe toată lățimea materialului, permițând țesătorilor realizarea „motivelor fără sfârșit” care vor influența puternic spiritul oriental, mai ales lumea Islamului (Fig 1.3).

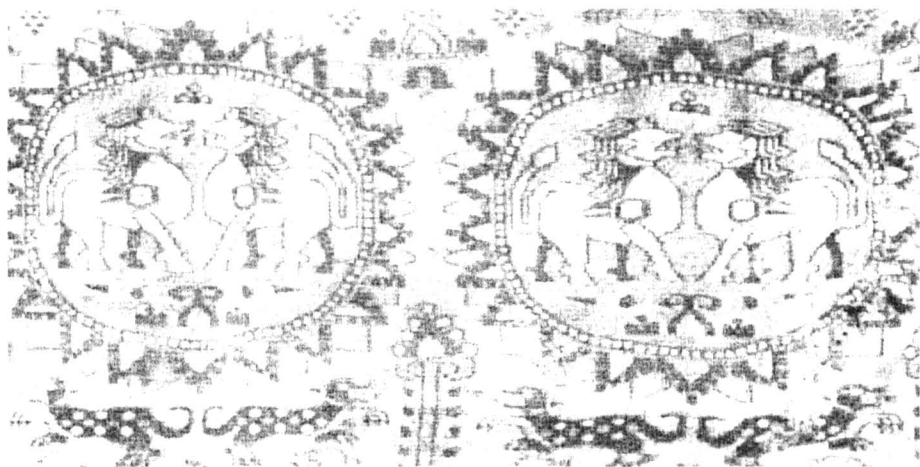


Fig.1.3. *Țesătură de mătase sasanidă*

Mătăsurile sasanide erau țesute pe războaie prevăzute cu un sistem de sfori ce permitea acționarea manuală și individuală a firelor de urzeală, sistem ce reprezenta un progres tehnic deoarece motivele, odată înregistrate, puteau fi apoi repetate automat. Mai târziu, tehnica de țesere a sasanizilor va fi preluată de țesătorii sirieni și bizantini, menținându-se neschimbată până la sfârșitul Evului Mediu.

Datorită disprețului mahomedan pentru reproducerea naturalistă, cucerirea Persiei de către arabi a accentuat tendința țesătorilor persani spre geometrizare și abstractizare. Motivele țesăturilor de mătase persane au rămas însă aceleași și sub stăpânirea arabă, civilizația persană fiind influențată în mică măsură de cultura popoarelor cuceritoare. Acum se manifestă și preferința pentru firele de aur, tipică triburilor turcești, care, deși în acel timp erau stabilite în Orientul Apropiat, se aflau încă într-un stadiu semibarbar. În această perioadă înfloresc marile ateliere de la Bagdad, Merw și Samarkand, iar produsele acestora, realizate într-o perfectă

armonie a stilului cu materialul, au devenit cele mai rafinate țesături, model pentru dezvoltarea concepției artistice europene.

Alături de figurile umane sau de animale, un nou element își găsește locul în tehnica țeserii mătăsii, și anume scrierea arabă veche, ale cărei caractere erau tratate ca elemente ornamentale (figura 1.4). Mătăsurile superbe, realizate în atelierele tiraz, prin motivele geometrice și florale, mărginite de chenare scrise, au reprezentat forma cea mai elevată pe care a atins-o vreodată stilul mătăsii.

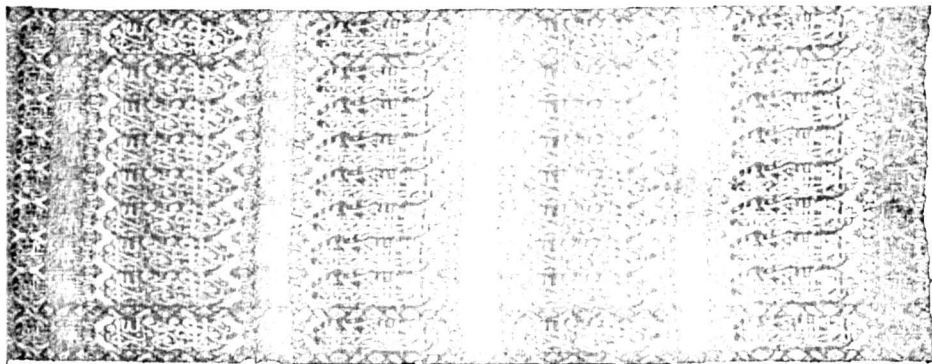


Fig.1.4. Țesătură de mătase cu benzi cu caligrafie islamică

Nu mai puțin fascinante sunt produsele de mătase ale Spaniei mahomedane, unde au fost adăugate alte motive și unde a fost cultivat stilul pur ornamental. Și aici se face simțită influența persană prin repetarea motivelor pereche. Lei, gazele și păsări au dat viață motivelor ornamentale și se pare că această influență a contribuit la dezvoltarea încântătorului stil gotic al bordurilor (figura 1.5)

În sec. al IX-lea încep să fie apreciate țesăturile de mătase realizate în Bizanț, Moreea și Teba, țesături decorate cu scene de vânătoare și de luptă, înscrise în medalioane circulare, care fascinează atât prin policromia foarte bogată și strălucitoare, cât și prin ordonarea admirabilă a compoziției. Stilul bizantin, spre deosebire de cel al Islamului nu a exclus portretizarea figurii umane.

Sub influența stilului bizantin și a gustului islamic - spaniol pentru ornament, s-a format stilul caracteristic atelierelor din Sicilia, din sec. al XII-lea și a celor din Veneția, Genova și Florența, care, pentru realizarea de catifele, damascuri și brocarturi, se vor inspira din temele orientale.

Treptat, în Europa se face simțită, și în arta mătăsii, influența spiritului Renașterii, care își adaptează stilul exigențelor materialului, într-o manieră cu totul deosebită.

În sec. al XVII-lea, Orientul cunoaște o renaștere a propriului său trecut, motivele din perioada sasanidă reapar și sunt dezvoltate într-o manieră fantastică, proprie stilului baroc când, încă o dată, leiș pereche și alte animale sunt țesute din fire de mătase de țesătorii din Bagdad și Ispahan.



Fig. 1.5. Brocard din mătase, sec. al XIII-lea, Spania

În perioada următoare, datorită perfecționării tehnicilor de țesere care, în sec. al XIX-lea, culminează cu apariția mașinii de țesut Jacquard, scenele și motivele abordate se diversifică, țesăturile realizându-se adesea după cartoanele unor mari pictori.

În Țările Române, fascinantă atracție a luxului din Orient și din Occident, cât și cerințele tot mai rafinate ale clasei dominante, au dus la dezvoltarea uneia dintre cele mai importante ramuri ale comerțului și anume importul de țesături. Între aceste țesături, mătasea și-a găsit repede adepți înfocați și împătimiți ai luxului în familiile domnitorilor, ale marii boierimi deținătoare de ranguri înalte care, treptat, devin imitatori ai modei Orientului și Occidentului.

Încă din sec. al XIII-lea, pe căile nestatornice ale mării, prin cetățile răsăritene, pătrund pe meleagurile noastre acele țesături scumpe de mătase, denumite camha, damasc, tafta, atlas și renumitele catifele și brocarduri cu fir de aur. Influența orientală și bizantină își face simțită prezența, în mare măsură, datorită negustorilor sârbi, bulgari, genovezi, care aduceau aceste mărfuri pe piețele orașelor dunărene, până la Suceava și Târgoviște, în schimbul cerealelor, mierii, pieilor de vită etc.

Următoarea etapă este marcată de influența occidentală exercitată în paralel prin intermediul sașilor și polonilor, dar mai ales prin acela al italienilor care aduc

renumitele catifele broșate, considerate de către aristocrație și biserică simboluri ale bogăției, puterii și demnității.

Cucerirea țărilor din bazinul Mării Negre de către turci are drept urmare înlăturarea treptată a negustorilor italieni din vechile centre maritime. Începând din a doua jumătate a sec. al XV-lea, țesăturile orientale vor fi importate, în cantități tot mai mari, în Țara Românească și Moldova, alături de țesăturile de mătase realizate la Venetia, care continuă să fie folosite în mediul curților domnești (figura 1.6). În sec. al XVIII-lea, mătăsurile franțuzești produse la Lyon iau locul celor italiene. Este perioada când, datorită contactelor cu Europa, pătrunde, și în Țările Române, moda occidentală [160].

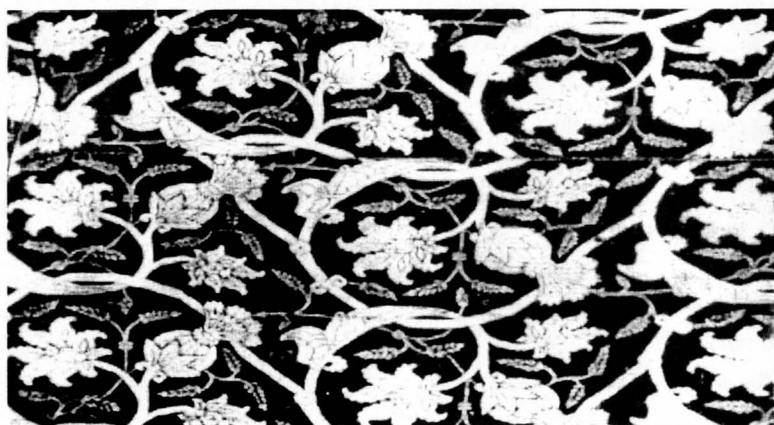


Fig.1.6. *Catifea venețiană, sec. XV-XVI*

Țesăturile indigene erau folosite mai ales de târgoveții săraci, de slujitorii și boierii mărunți de la curte, precum și de țăranime. Borangicul era utilizat de țărancele din Oltenia și Muntenia la țeserea maramelor.

Tabloul complet al mătăsurilor din țara noastră, indigene și importate, este reconstituit de-a lungul timpului prin informațiile scrise (tarife vamale, inventare de averi, testamente, foi de zestre, relatări din cronică și jurnale de călătorie) și cele iconografice (în special tablouri votive unde apar redată fidel țesături din import). La acestea se adaugă țesăturile păstrate în colecțiile mănăstirești și ale muzeelor, unele dintre acestea fiind descoperite prin cercetări arheologice.

Toate aceste țesături din mătase se constituie într-un adevărat tezaur artistic al patrimoniului universal care ne face să medităm, cu respect și nostalgie, la acei oameni care, de-a lungul veacurilor, prin creațiile lor, și-au veșnicit amintirea în piese de o neasemuită frumusețe.

CAPITOLUL 2

MECANISMUL BIOGENEZEI FILAMENTULUI DE MĂTASE NATURALĂ

2.1 Considerații generale

Mătasea, filată și depusă cu atâta măiestrie de viermele de mătase, râvnită și interzisă de atâtea civilizații, posedă însușiri cu totul excepționale: este cea mai fină, cea mai rezistentă și cea mai strălucitoare dintre toate fibrele textile naturale. Mintea și geniul omenesc, cu toate descoperirile pe care știința și tehnica le-au făcut până acum, nu au putut încă să imite sau să egaleze măiestria viermelui de mătase.

Mătasea naturală este produsă de peste 30.000 de specii de păianjeni și de mai bine de 113.000 specii de insecte din ordinul Lepidoptera. Cel mai cunoscut și apreciat este viermele de mătase *Bombyx-mori*, atât datorită istoriei sale lungi de domesticire (peste 5000 de ani), cât și datorită calităților textile de excepție ale firului produs. Domesticirea speciei *Bombyx-mori* este atât de avansată încât această insectă depinde în totalitate de oameni în ceea ce privește hrana și protecția. Prin optimizarea strategiilor de creștere și de inginerie genetică s-au obținut tipuri de viermi care produc filamente cu proprietăți predeterminate de caracteristicile dorite [75].

Sinteza proteinelor mătăsii de către viermele de mătase este un proces care are loc în celulele glandelor sericigene, în condițiile unui autocontrol bine reglat.

Aparatul sericigen e format din două glande situate simetric în corpul larvei, diferențiate în trei zone - posterioară, mijlocie și anterioară, cu funcții bine definite. Peretele epitelial al glandelor e format din celule hexagonale care sintetizează fibroina și sericina mătăsii (figura 2.1) [1,70].

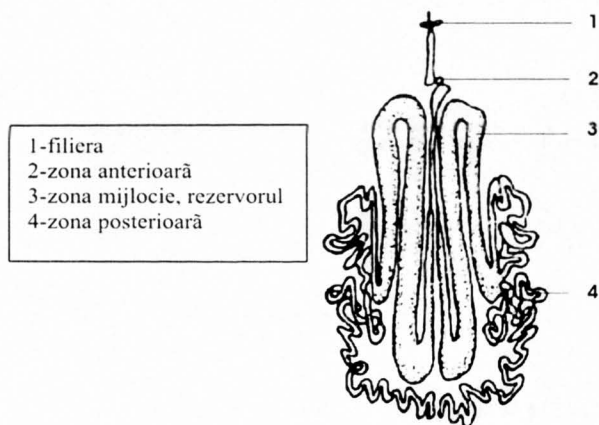


Figura 2.1 Sistemul glandular al larvei *Bombyx mori*

În zona posterioară (4), obturată la un capăt, îngustă și foarte contorsionată, este sintetizată fibroina vâscoasă, principala proteină a mătăsii, care este apoi transferată în zona mijlocie (rezervorul) (3), cu diametrul mai mare. Pereții rezervorului generează cea de a doua proteină sub formă de soluție vâscoasă, sericina, care e depozitată în jurul fibroinei, sub forma unui strat separat. Cele două soluții vâscoase înaintează împreună, fără să se amestece, prin zona anterioară (2) care devine din ce în ce mai îngustă pe măsură ce se apropie de filieră (1). Canalele glandelor se unesc înaintea filierei, apropiind cele două miezuri simetrice de fibroină îmbrăcată în sericină. Prin orificiul filierei are loc extrudarea conținutului proteic, în timpul căreia proteinele sunt convertite dintr-o soluție vâscoasă, concentrată, într-un fir fin și rezistent care nu mai poate fi ușor reconvertit în soluție [22, 41, 68, 104].

Acest sistem de filare explică structura caracteristică firului de mătase: două filamente de fibroină unite prin sericină. Viermele de mătase extrude un fir pe care îl depune de la exterior spre interior, sub forma unor straturi concentrice, realizând în final un ansamblu filamentar cunoscut sub numele de gogoasă.

Firul difilamentar produs de viermele de mătase este apoi desfășurat de pe gogoasă prin operația de tragere. Această operație este denumită impropriu și filare deși în fond nu este decât o depănare a firului de excepție filat de viermele de mătase [69].

2.2 Formarea filamentelor mătăsii naturale

Din forma de soluție vâscoasă până în starea solidă de fir, fibroina suferă mai multe tranziții conformaționale reprezentate schematic în figura 2.2 [41].

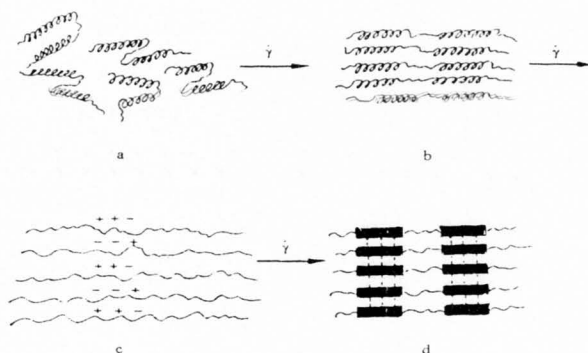


Figura 2.2 Reprezentarea tranziției soluție vâscoasă – filament solid în timpul filării mătăsii naturale

a. Soluția nativă de fibroină (în glande). Este reprezentată numai o parte a moleculelor, conținând două peptide cristalizabile, în configurație α helicoidală. Configurația de α helix este întâlnită la multe proteine, dar nu înglobează niciodată totalitatea lanțurilor polipeptidice, porțiunile spiralate, de lungimi diferite, alternează cu zone de răsuciri întâmplătoare, neorganizate, ale lanțurilor polipeptidice. În soluția nativă de fibroină catenele proteinelor se găsesc răsucite și pliate dezordonat, având cele mai diverse conformații. Lanțurile macromoleculelor nu au nici o preferință spațială, fiind controlate de prezența legăturilor de hidrogen intramoleculare.

b. Datorită mișcărilor repetate de tragere înapoi ale capului viermelui de mătase, apare un efort de alungire (γ) în sensul axului longitudinal al filamentului, sub acțiunea căruia macromoleculele se dezrăsucesc și se paralelizează.

c. Tranziția de la forma α la forma spiralată. Datorită menținerii tragerii și alunecării prin canalele de evacuare, macromoleculele se desfac, se întind și, sub acțiunea efortului de alungire (γ), are loc o deplasare a lanțurilor, controlată de grupările încărcate electric.

d. Tranziția de la forma spiralată la structura β (reprezentată prin liniile îngroșate). Polipeptidele, obligate să se apropie unele de altele, se asamblează prin legături de hidrogen în cristalite.

Structura cristalin-amorfă rezultată determină caracteristici fizico-mecanice remarcabile, proprii unei prelucrări textile ulterioare.

2.3 Fibroina - proteină predestinată să formeze fibre

Proprietățile polimerilor orientați sunt determinate în general de structura lanțului macromolecular care poartă informații prețioase privind posibila structură supramoleculară a polimerului respectiv. Aceste informații se fixează pe lanțul macromolecular, în cursul procesului de sinteză, prin natura și dispunerea mutuală a atomilor componenți, a grupelor de atomi și a unităților structurale, precum și prin masa moleculară și distribuția acesteia. Din acest motiv această informație conținută în lanțul macromolecular, poate fi considerată ca o *informație configurațională* care va *predestina* proprietățile polimerilor.

În cazul biopolimerilor, informația configurațională este controlată genetic și se realizează prin *autoscanare* odată cu formarea fibrei.

Proteinele, în general, sunt formate din lanțuri polipeptidice alcătuite din resturile a 20 de aminoacizi diferiți. În fiecare proteină individuală, numărul și secvența acestor resturi R_1, R_2, \dots, R_{20} sunt codificate, prin combinații a patru baze de purine și pirimidine, în ADN, responsabil de stocarea directă a informației genetice și ARN, care, fiind un mesager, transferă această informație celulei *loci* unde are loc sinteza lanțurilor proteice. Cele patru baze organice din ADN reprezintă, de fapt, cele patru litere ale alfabetului, utilizate de codul genetic [35].

Structura primară a proteinelor (informația configurațională sau secvența strictă de Ri) predestinează conformațiile locale ordonate, α helicoidală sau β pliată, rezultând astfel o reîmpachetare și o legare a lanțurilor, necesară pentru a atinge în condițiile date cel mai scăzut nivel posibil al energiei libere. Conformația care rezultă este unică pentru proteina individuală și este condiționată de starea de echilibru către care tind macromoleculele [41, 145].

În cazul mătăsii produse de specia *Bombyx-mori* este cunoscut faptul că lanțul de fibroină este format din patru peptide cristalizabile conținând doar patru din cei 20 de aminoacizi posibili. Acest cvartet de glicină, alanină, serină și tirozină este codificat genetic și are o semnificație specială pentru însăși reologia filării și pentru fixarea ulterioară a ordinii fibrilare optime. O astfel de polipeptidă poate lua atât o configurație α helicoidală, cât și o structură β în foi pliate prin implicarea legăturilor de hidrogen interlanțuri, făcând această structură practic insolubilă în apă.

Ceilalți aminoacizi care formează peptidele necristalizabile sunt de asemenea "aleși" în mod special pentru a-și juca rolul în cea de a doua etapă a filării și pentru a forma segmentele amorfe flexibile între cristalite.

În glandele viermelui de mătase, macromoleculele din soluția apoasă de 30% a fibroinei se găsesc răsucite și pliate în mod aleatoriu, formând un ghem alcătuit din segmente α helicoidale rigide. Spre deosebire de filarea tehnologică, viermii de mătase nu elimină prin presare această soluție. Ei lipesc o picătură din soluția vâscoasă pe o frunză sau ramură și apoi, prin mișcări corespunzătoare ale capului, trag cantitatea necesară din soluția vâscoasă a glandelor. În acest mod se produce o curgere longitudinală al cărei rol este de a desface ghemul și de a orienta lanțurile flexibile de-a lungul direcției fluxului de lichid. După desfacerea completă a ghemului și după paralelizare, serina, și în măsură mai mică tirozina, își joacă rolul predeterminat genetic. În timp ce poliserina permite formarea α helixului stabil în soluții apoase, politirozina, nefiind foarte stabilă datorită nucleelor aromatice, poate suferi ușor o tranziție de la α helix la forma spiralată. Acest lucru se întâmplă după desfacerea moleculelor fibroinei când părțile α helicoidale suferă, datorită întinderii, o astfel de tranziție și, deoarece tragerea persistă, ele suferă o a doua tranziție în forma β antiparalelă, formând astfel părțile cristaline rigide ale microfibrilelor primare [141].

Pentru a forma un filament suficient de rezistent și flexibil e necesară producerea unei alunecări a lanțurilor individuale care să realizeze o împachetare optimă a microfibrilelor. Aceasta are loc datorită interacțiunii unor grupări încărcate electric din peptidele necristaline. După ce, datorită alunecării, se ajunge la o anumită configurație longitudinală și spațială a acestor grupări, forțele electrostatice împiedică continuarea alunecării.

Astfel întreg „programul” de filare (incluzând tranziția $\alpha \rightarrow \beta$ și controlul electrostatic al alunecării) și proprietățile fibrelor sunt „scrise” în structura primară a fibroinei care reprezintă, de fapt, informația configurațională.

Procesul bioreologic al formării filamentului de mătase este un caz extrem și foarte special de generare directă, controlată genetic, în care informația configurațională definește proprietățile fibrelor în etapa finală, proprietăți care au „crescut” odată cu fibrele.

În toate cazurile de generare directă din sistemele în viață, cheltuielile de energie sunt foarte mici, informația genetică înlocuind o parte din energia necesară formării fibrelor, procesele fiind asemănătoare unei autoorganizări.

În final, se formează un sistem bifazic condiționat de starea de echilibru către care tind macromoleculele în condițiile date ale filării. Părțile orientate ale filamentului (60%) conțin în principal aminoacizi care au radicali R cu volum mic (glicină, alanină și serină), putând astfel realiza o împachetare compactă prin legături de hidrogen și forțe Van der Waals. Partea care conține și aminoacizi cu grupe laterale mai voluminoase prezintă o împachetare mai puțin avansată și formează zonele amorfe (fig.2.3) [17, 57, 78, 117].

Larva viermelui de mătase controlează ordinea moleculară a filamentului prin mai multe tehnici sofisticate de filare (filarea gelului, filarea cristalului lichid, filarea ionică, filarea uscată și filarea ce necesită un consum mic de energie). În timpul filării intervin numeroase variabile fizice și chimice care induc tranzițiile între cele patru faze cunoscute ale mătăsii: ghem încolăcit haotic, α , β și conformația β înalt ordonată [89, 90, 104].

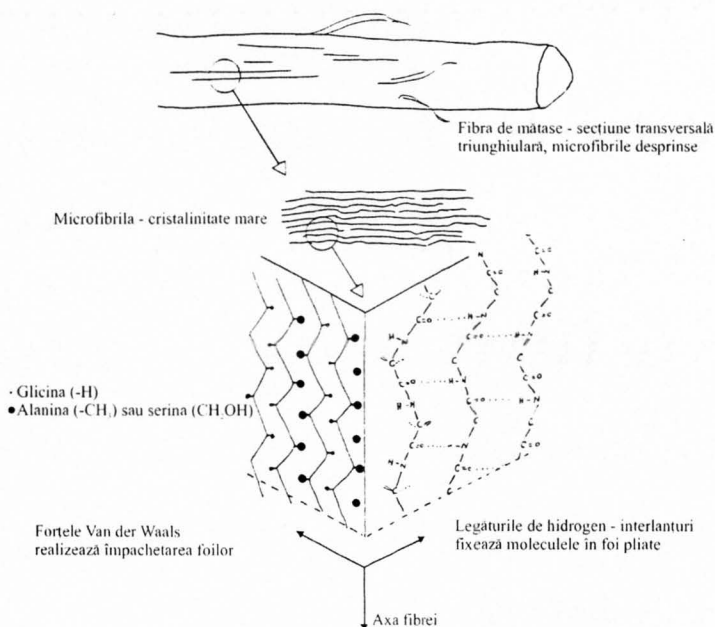


Figura 2.3 Structura filamentului de mătase naturală

Viermele de mătase realizează un control foarte riguros al orientării moleculare prin metode care nu au putut fi încă imitate, în totalitate, de tehnologiile artificiale de filare. Încă o dată natura ne dă o lecție ce trebuie învățată - viermii de mătase fabrică polimeri cu masă moleculară mare, în fază apoasă și în condițiile mediului ambiant obișnuit, iar proprietățile mecanice rezultate sunt remarcabile, având în vedere contextul condițiilor de fabricare.

CAPITOLUL 3

ASPECTE PRIVIND ÎMBĂTRÂNIREA ȚESĂTURILOR DE MĂTASE NATURALĂ

Îmbătrânirea naturală a polimerilor reprezintă o acumulare complexă de transformări fizice și chimice distructive care se produc în timp, sub acțiunea factorilor prezenți în mediul înconjurător și care conduc la pierderea unui ansamblu de proprietăți valoroase.

3.1. Îmbătrânirea fizică

3.1.1. Considerații generale

Îmbătrânirea fizică este un fenomen general care are loc în toate materialele polimerice aflate la temperaturi mai mici decât temperatura de tranziție sticloasă T_g , deoarece, în acest domeniu de temperatură, regiunile amorse ale polimerilor nu se află în echilibru termodinamic. Astfel procesul îmbătrânirii fizice are loc datorită trecerii gradate a polimerilor sticloși răciți de la o stare de necchilibru la o stare de echilibru, cu o pierdere simultană de volum și entalpie. Procesul de îmbătrânire se presupune că apare datorită ordonării unor domenii dezordonate și a fost studiat din punctul de vedere al descreșterii volumului liber, al conținutului de căldură și al mobilității moleculare [19, 34].

Fiind strict o funcție de temperatură, îmbătrânirea fizică se produce în mediile chimice neagresive, fără a fi necesară o energie exterioară și are ca rezultat creșterea rigidității și a friabilității fibrelor. Totuși acest proces poate fi reversibil prin depășirea T_g -ului fibrei.

Studiile efectuate de către cercetătorul american Struik, referitoare la materialele total amorse, au demonstrat faptul că termoreversibilitatea îmbătrânirii fizice rezultă pur și simplu din încălzirea probei până la T_g unde este atins echilibrul termic. Odată cu depășirea valorii T_g proba își „uită istoria” și orice altă îmbătrânire pe care a suportat-o la valori inferioare acesteia. Astfel limita superioară de temperatură a îmbătrânirii fizice o reprezintă valoarea T_g , valoare la care are loc și ștergerea îmbătrânirii anterioare. Când temperatura este din nou micșorată sub valoarea T_g , „ceasul” este din nou „pornit” și procesul de îmbătrânire reîncepe [19, 139].

Îmbătrânirea fizică a materialelor textile (polimeri orientați și semicristalini) nu a fost încă pe deplin elucidată. Cercetătorul Struik a emis ipoteza că prezența orientării și cristalinității determină o descreștere locală a mobilității segmentale a matricei necristaline și are efectul extinderii domeniului T_g , fără a modifica însă viteza de îmbătrânire. De aceea el a generalizat rezultatele obținute din studiul polimerilor amorsi pentru toate materialele polimerice, indiferent de structura lor

morfologică. Totuși influența morfologiei asupra îmbătrânirii fizice nu a fost investigată suficient pentru a verifica această ipoteză emisă de cercetătorul Struik. În acest sens, unele cercetări au demonstrat efectul pe termen lung al cristalinității asupra volumului liber și a mobilității domeniilor amorfe, factori care pot determina schimbări ale vitezei de îmbătrânire [19].

3.1.2 Efecte ale îmbătrânirii fizice asupra țesăturilor de mătase naturală

Deoarece valoarea T_g a mătăsii uscate este 197°C , depozitarea în condiții uscate și de temperatură ambientală de $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ va favoriza apariția fenomenului de îmbătrânire fizică. De aceea, cel puțin o parte din rigiditatea țesăturilor vechi de mătase naturală, depozitate în aceste condiții, este cu siguranță un efect al îmbătrânirii fizice. Totuși, dat fiind faptul că îmbătrânirea fizică este un proces reversibil, această rigidizare poate fi eliminată prin depășirea T_g -ului. Pentru a scădea T_g -ul mătăsii în vederea „ștergerii” mai puțin dure a îmbătrânirii fizice, se pot utiliza plastifianți, cum este, de exemplu, apa.

Plastifiantii au efectul micșorării T_g -ului fără a pătrunde în cristalite încât „ștergerea” termică a îmbătrânirii poate avea loc la o temperatură mai mică. Astfel T_g -ul mătăsii uscate este 197°C în timp ce cel al mătăsii umede este 30°C .

3.2 Îmbătrânirea chimică

3.2.1 Considerații generale

Îmbătrânirea chimică, datorată modificărilor degradative produse în timp în condițiile mediului ambiant obișnuit, implică formarea sau/și ruperea unor legături covalente și este în mare parte ireversibilă. Sursele energetice care pot iniția procesele degradative sunt:

- fotolitice, furnizate de radiații, prin absorbția directă sau prin sensibilizarea cromoforilor din structura materialului;
- termice sau chimice, presupunând scindarea homolitică, hidroliză sau oxidare;
- mecanice, prin forțele transmise în structura fibrelor;
- biologice, incluzând microbii, care digeră materialul sau bacteriile, care generează descompunerea enzimatică directă.

În cazul fibrelor textile, modificarea proprietăților, ca urmare a degradării, include o gamă largă de reacții care au loc prin:

- ruperea lanțului principal (prin depolimerizare succesivă sau scindare statistică);
- reticulare;
- pierderea sau modificarea chimică a grupelor laterale ale lanțului macromolecular;

- ruperea sau crearea de noi legături între lanțurile laterale;
- transformări structurale care pot fi datorate morfologiei sau histologiei fibrelor.

Cele mai importante reacții care au loc în timpul îmbătrânirii chimice a fibrelor textile sunt scindarea lanțului polimeric și reticularea. Scindarea lanțului implică ruperea legăturilor structurii polimerice și are ca rezultat o diminuare a masei moleculare și implicit a rezistenței la rupere, a alungirii și a elasticității. Reticularea implică formarea unor legături covalente între lanțurile polimerice. La viteze mici de reacție, reticularea are ca rezultat creșterea rezistenței și a tenacității fibrei, în timp ce alungirea foarte mică și friabilitatea crescută sunt rezultatele unor nivele mai mari de reticulare [27].

3.2.2 Procesul degradării țesăturilor de mătase naturală în condițiile mediului ambiant obișnuit

Degradarea fibrelor textile, în condițiile mediului ambiant obișnuit, se datorează efectelor, asociate sau singulare, ale acțiunii luminii, căldurii, oxigenului, poluanților atmosferici, umidității, solicitărilor mecanice, factorilor biologici.

Procesele de degradare pot fi inițiate prin mecanisme termice, fotolitice sau mecano-chimice și au ca efecte principale, în cazul mătăsii naturale, modificarea compoziției în aminoacizi, diminuarea caracteristicilor mecanice, fragilizarea și deteriorarea aspectului exterior prin modificarea culorii sau a luciului.

Degradarea mătăsii naturale apare, în principal, prin reacții de scindare a legăturilor chimice implicând hidroliza și/sau oxidarea [50, 51, 53, 113].

Hidroliza poate fi provocată de acțiunea acizilor sau alcaliilor și determină scindarea lanțului macromolecular la gruparea amidică, cu formarea grupărilor amino și carboxil. Acțiunea hidrolizantă depinde de pH-ul agentului hidrolitic, de temperatură și de eventualele solicitări mecanice.

Hidroliza fibroinei decurge cu viteză mai mică în domeniul de $\text{pH} = 4-8$. Hidroliza acidă este mai puțin puternică decât cea alcalină și are loc în mod aleatoriu, la legăturile distribuite de-a lungul catenei principale, în timp ce, în cazul acțiunii alcaliilor, atacul are loc la capătul catenei. De asemenea creșterea temperaturii și intensificarea solicitărilor mecanice pot amplifica acțiunea hidrolitică a acizilor și bazelor.

Degradarea filamentului de mătase naturală, datorată acțiunii acizilor și alcaliilor, se manifestă, în principal, prin afectarea caracteristicilor fizico-mecanice (micșorarea tenacității prin ruperea legăturilor din faza cristalină sau diminuarea elasticității prin modificarea fazei amorfe) [53, 113].

Oxidarea mătăsii naturale are loc printr-un mecanism complex, în funcție de tipul oxidantului și de condițiile reacției. Acțiunea agenților oxidanți implică oxidarea lanțurilor laterale sau ale resturilor cu grupări amino terminale (glicină, alanină, serină) și ruperea legăturilor peptidice. Anumiți agenți oxidanți determină insolubilizarea mătăsii, probabil, datorită legăturilor transversale nou apărute.

Dintre agenții oxidanți, cel mai întrebuintat în tratamentele de restaurare ale mătăsii este apa oxigenată (H_2O_2). În acest caz, parametrii care trebuie controlați sunt pH-ul, temperatura și concentrația ionilor metalici care determină formarea radicalilor apei oxigenate, radicali în măsură să atace filamentul.

Ozonul este un alt agent oxidant a cărui acțiune asupra mătăsii naturale este considerată ca fiind un factor important în activitatea de conservare.

De asemenea, acțiunea luminii asupra mătăsii produce o reacție de oxidare, cu formare de amoniac.

Procese de degradare care au loc prin reacții de oxidare și de hidroliză pot fi inițiate prin mecanisme termice, fotolitice sau mecano-chimice.

3.2.2.1 Degradarea termică

Degradarea termică se produce datorită modificărilor chimice care apar în structura mătăsii naturale expuse în condiții de temperatură ridicată, fără implicarea altor factori de degradare. Mecanismul acestei degradări are loc printr-o asociere de reacții de hidroliză și de oxidare iar prevalarea unui anumit tip de transformare chimică pare legată, și în acest caz, de pH-ul materialului.

Scindarea lanțului polimeric sub acțiunea căldurii are loc atunci când sunt depășite energiile de disociere ale legăturilor. Creșterea temperaturii poate mări numărul legăturilor excitate care execută mișcări de vibrație mai ample, până când energia de disociere este depășită și legăturile sunt rupte. Ruperile care apar pot iniția în continuare reacții de oxidare care se succed mai rapid la temperaturi superioare.

Comparativ cu celelalte fibre textile, mătasea naturală manifestă o bună rezistență termică. Totuși expunerea prelungită la căldură, la temperaturi peste 100°C , are ca efect modificarea caracteristicilor tensionale și o îngălbenire rapidă și intensă.

Diminuarea caracteristicilor tensionale indusă termic, prezentată în figurile 3.1, 3.2, 3.3, se accentuează odată cu creșterea temperaturii și a timpului de expunere, în mod diferit pentru fiecare proprietate în parte. În ceea ce privește modificarea de culoare indusă termic la o temperatură constantă, aceasta se accentuează proporțional cu durata de expunere, fiind mai mare pentru temperaturile superioare (figura 3.4).

Degradarea termică a mătăsii naturale în condiții de temperatură constantă este influențată și de umiditatea relativă. În acest sens, diminuarea caracteristicilor tensionale este minimă pentru valori ale umidității relative cuprinse între 0 și 50% iar în condiții de umiditate relativă mai mare de 50%, se accentuează odată cu creșterea umidității (figura 3.5). De aceea degradarea termică a mătăsii naturale poate fi micșorată dacă umiditatea relativă este menținută sub 50%, însă reducerea umidității cu mult sub această valoare nu va diminua substanțial gradul de degradare. Aceste constatări sunt valabile doar în condiții de absență a luminii [54, 55].

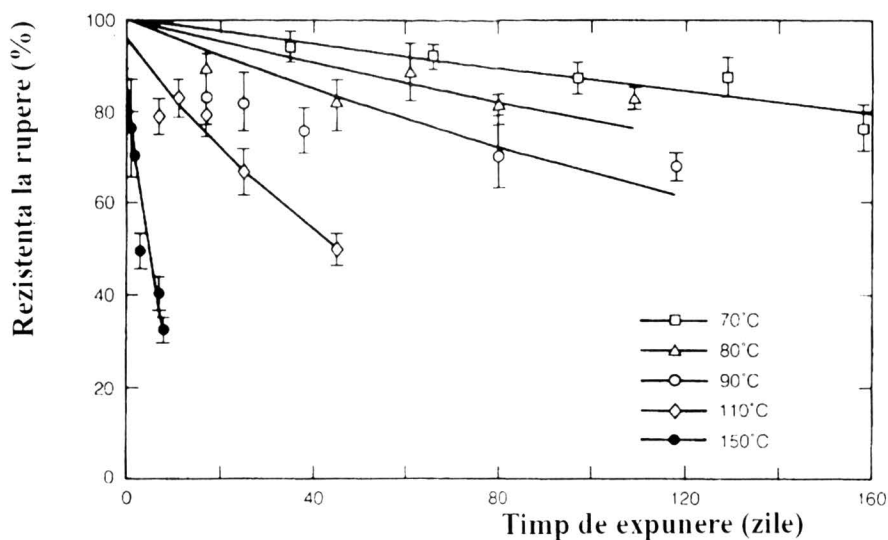


Figura 3.1. Modificarea rezistenței la rupere a unei țesături de mătase naturală în funcție de durata expunerii la o temperatură constantă

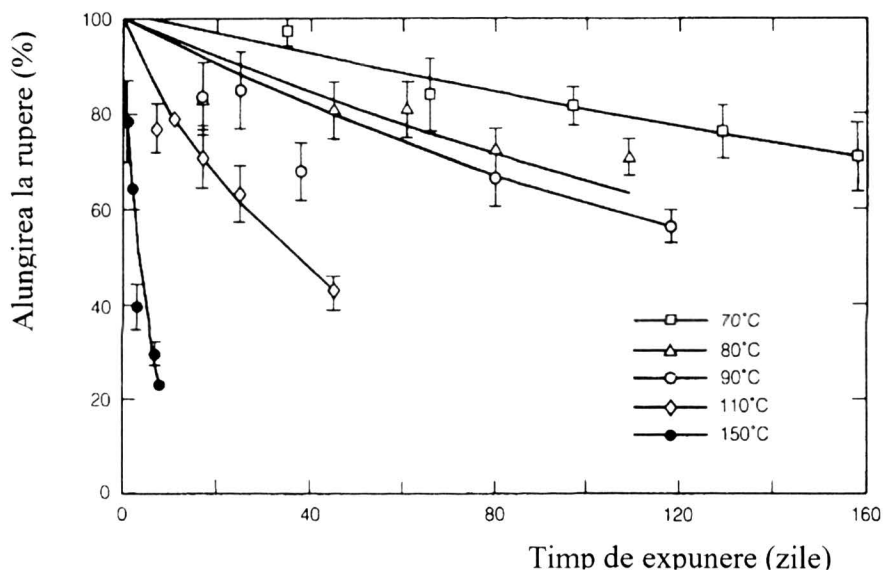


Figura 3.2. Modificarea alungirii la rupere a unei țesături de mătase naturală în funcție de durata expunerii la o temperatură constantă

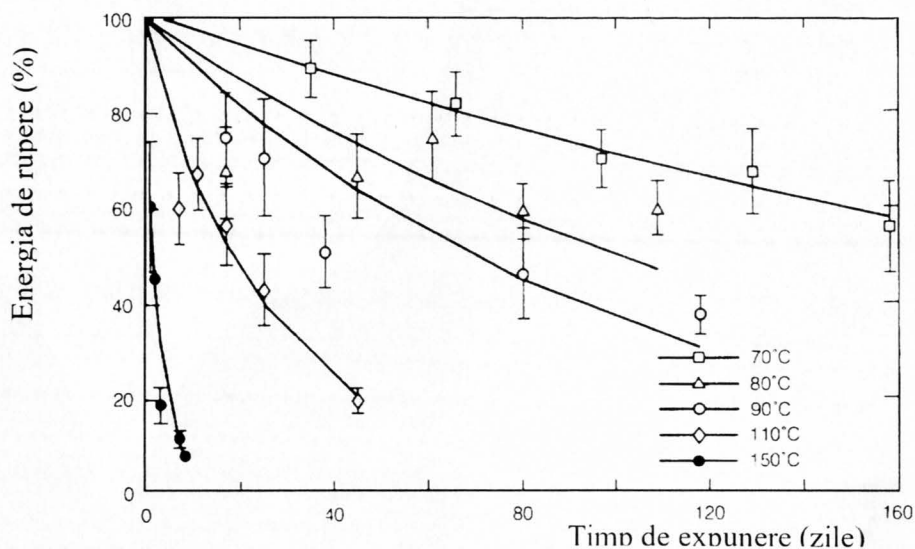


Figura 3.3 Modificarea energiei de rupere a unei țesături de mătase naturală în funcție de durata expunerii la o temperatură constantă

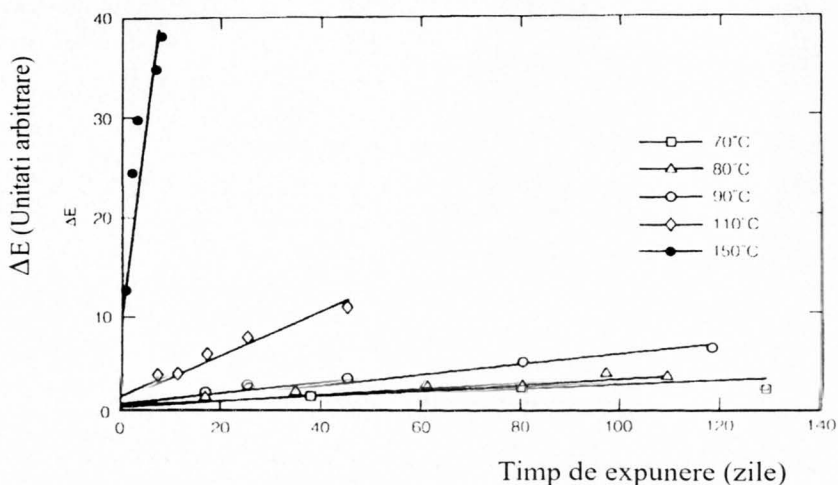


Figura 3.4. Modificarea culorii unei țesături de mătase naturală în funcție de durata expunerii la o temperatură constantă

De asemenea și modificarea de culoare indusă termic este influențată de umiditate, verificându-se experimental faptul că la temperatura constantă de 90°C, pentru o perioadă de timp de 17 zile, modificarea culorii se accentuează în condiții de umiditate relativă mai mare de 50% (deci același prag de umiditate peste care se accentuează și diminuarea proprietăților tensionale) (figura 3.6).

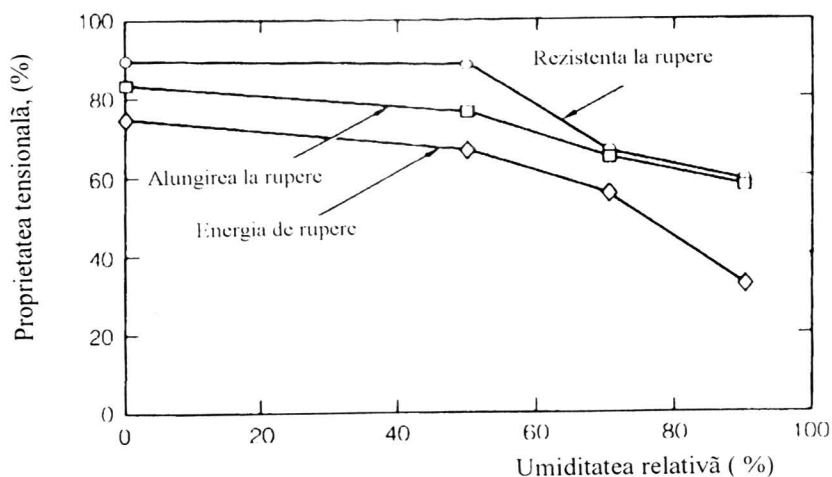


Figura 3.5 Efectul umidității relative asupra proprietăților tensionale ale unei țesături de mătase naturală

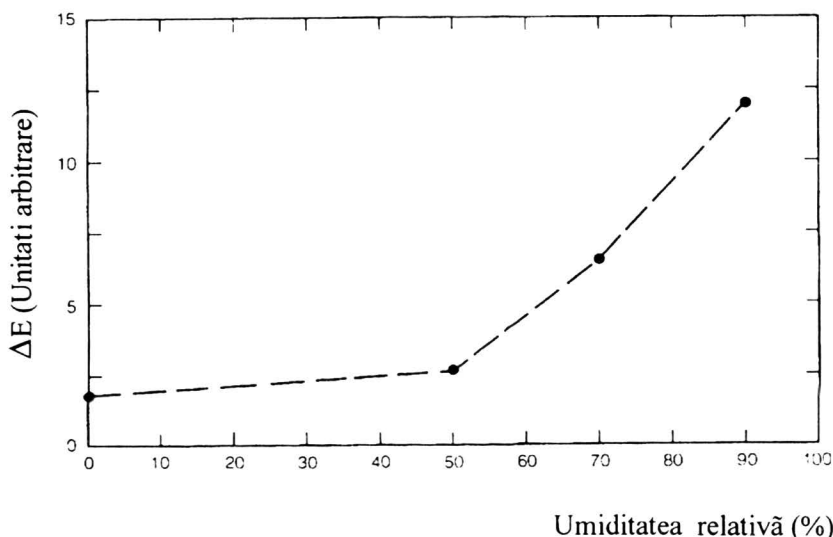


Figura 3.6. Efectul umidității relative asupra modificării culorii unei țesături de mătase naturală expusă la temperatură constantă

Modificările care au loc în procesul degradării termice sunt însoțite de o creștere a ponderii grupărilor amino și a amoniacului și de o micșorare semnificativă

a procentajului aminoacizilor prolină, metionină și fenilalanină. Modificări de mai mică amploare au loc în condițiile în care mătasea este încălzită în vacuum, sugerând faptul că, în procesul degradării termice a mătăsii, sunt implicate atât scindarea lanțului cât și oxidarea.

3.2.2.2 Fotodegradarea

Modificări structurale ale catenelor polimere pot apare și prin procesul de iradiere a polimerilor în domeniul ultraviolet și vizibil deoarece aceștia posedă grupe cromofore, în macromolecule sau ca impurități, care absorb radiațiile. Absorbția luminii depinde de lungimea de undă a radiației și de structura cromoforului. Prin absorbția luminii din domeniul ultraviolet sau vizibil, moleculele trec în stări electronice excitate, ceea ce constituie premiza reacțiilor fotochimice de scindare a lanțului sau de reticulare. Dacă acțiunea radiațiilor se exercită și în prezența oxigenului, atunci polimerul suferă o fotooxidare.

Mătasea naturală este una dintre fibrele cele mai sensibile la lumină. Acțiunea luminii are ca efecte semnificative modificarea caracteristicilor mecanice și a culorii [39, 67, 82, 124, 140].

Graficele prezentate în figurile 3.7, 3.8, 3.9, pun în evidență diminuarea caracteristicilor tensionale ale mătăsii naturale în funcție de expunerea la lumină. Dintre acestea, cel mai puțin afectată este rezistența la rupere, motiv pentru care acest parametru nu poate fi utilizat în evaluarea degradării fotolitice [55, 56].

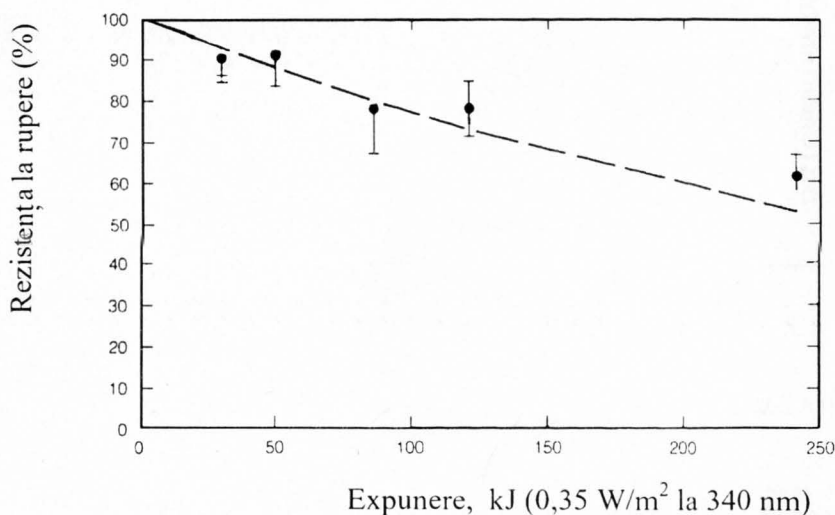


Figura 3.7. Modificarea rezistenței la rupere a unei țesături de mătase naturală în funcție de expunerea la lumină

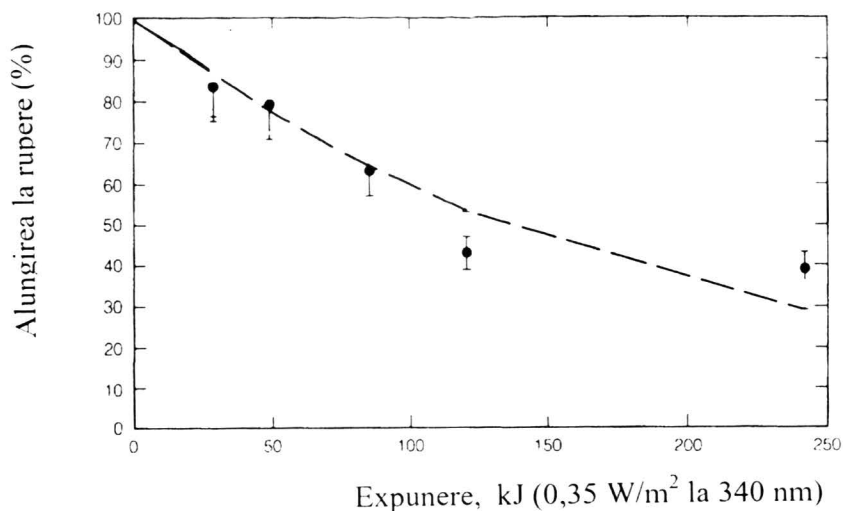


Figura 3.8. Modificarea alungirii la rupere a unei țesături de mătase naturală în funcție de expunerea la lumină

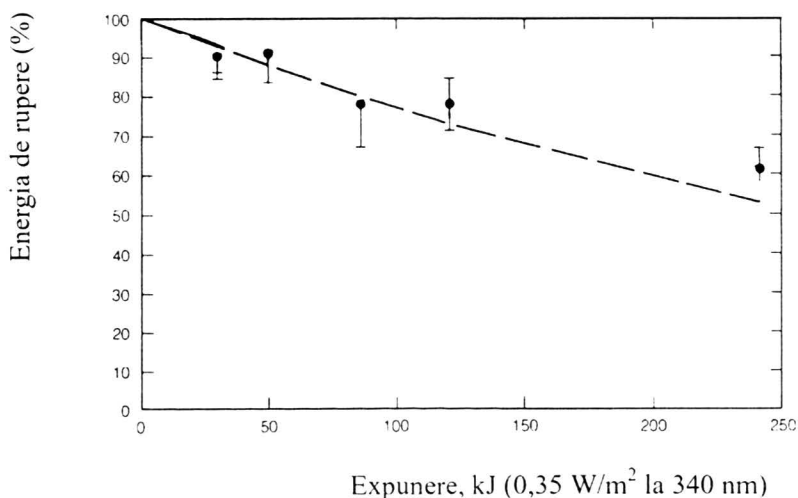


Figura 3.9. Modificarea energiei de rupere a unei țesături de mătase naturală în funcție de expunerea la lumină

Privitor la modificarea de culoare, prezentată în figura 3.10, aceasta atinge un maxim de 5 unități după o expunere de 50kJ (la 340 nm) și rămâne apoi constantă în condiții în care diminuarea caracteristicilor tensionale continuă. De aceea în cazul fotodegradării, modificarea culorii nu constituie un parametru de evaluare a degradării deoarece diminuarea caracteristicilor tensionale datorată iradierii continuă în timp ce culoarea rămâne neschimbată.

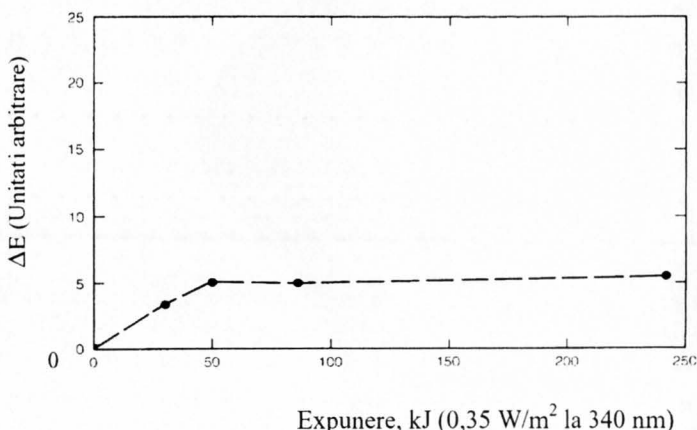


Figura 3.10 Modificarea culorii unei țesături de mătase naturală în funcție de expunerea la lumină

Deși încă nu se cunoaște pe deplin mecanismul degradării produse de lumină, procesul s-ar părea să implice oxidarea și scindarea progresivă a lanțului polipeptidic. Cercetările întreprinse în acest sens au evidențiat faptul că mătasea naturală expusă la lumină în vacuum, în mediile cu dioxid de carbon, cu nitrogen sau cu hidrogen nu își diminuează rezistența, spre deosebire de mătasea expusă într-o atmosferă cu oxigen. Un alt indiciu indirect al oxidării îl constituie producerea amoniacului ca rezultat al degradării fotochimice, viteza de formare a acestuia fiind accelerată de prezența oxigenului.

Cercetările întreprinse au relevat faptul că fotodegradarea mătăsii este influențată de tratamentele anterioare. În acest sens, mătasea tratată cu soluții acide își diminuează rezistența mai repede decât mătasea netratată sau tratată cu alcalii. De aceea tratamentele acide, în special cele cu acid sulfuric, utilizate pentru menținerea pH-lui băilor de vopsire sau în clătirile finale, sunt factori posibili ai degradării steagurilor vechi din mătase naturală [3].

De asemenea și coloranții folosiți pot afecta viteza degradării fotochimice a mătăsii. Expunerea la lumina soarelui a mătăsii naturale vopsite a determinat diminuarea rezistenței mecanice într-o măsură mai mare decât în cazul mătăsii nevopsite, efect accentuat în mediile cu umiditate mare.

Îngreunarea cu săruri metalice mărește de asemenea viteza fotodegradării mătăsii naturale, în special în cazul expunerilor la lumina ce conține o componentă ultravioletă. De asemenea vopsirea mătăsii, încă din cele mai vechi timpuri, în prezența ionilor metalici pe filament sau în baia de vopsire, a provocat fragilizarea în timp a mătăsii naturale. În acest caz ionii metalici au acționat drept catalizatori ai reacțiilor fotochimice, degradarea datorându-se în mare parte metalului dar și hidrolizei produsă de anionul asociat [54].

Studiile referitoare la fotodegradarea aminoacizilor din fibroină au evidențiat faptul că tirozina este unul dintre aminoacizii cei mai afectați, constatându-se, în

acest sens, diminuarea rezistenței mătășii naturale corespunzător cu micșorarea conținutului în tirozină. De asemenea și alți aminoacizi, ca treonina și leucina, înregistrează diminuări cantitative ce depind de procentul de radiații UV emise de sursa de lumină [6, 9, 76].

3.2.2.3 Degradarea mecano - chimică

Transformările ce au loc într-un material polimeric supus tensionării mecanice au un caracter polistadial și sunt caracterizate prin creșterea potențialului energetic și implicit a reactivității. Etapele principale ale transformărilor inițiate în polimeri sub acțiunea energiei mecanice, la diferite niveluri structurale, sunt următoarele:

- deformarea catenelor macromoleculare (mecano-activarea sau mecano-excitarea);
- scindarea legăturilor covalente din lanțul principal (mecano-cracarea);
- reorganizarea structurii supramoleculare sau ruperea macroscopică.

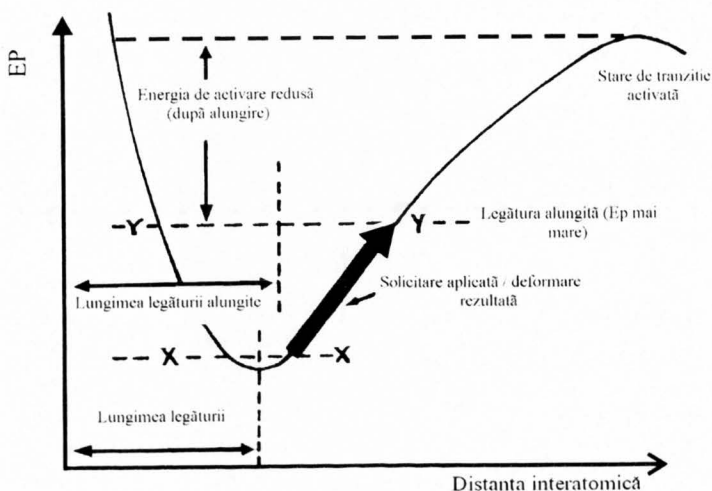


Figura 3.11 Diagrama energiei unei legături chimice tensionate și netensionate

În figura 3.11 este prezentată curba energiei potențiale a unei legături chimice care, prin tensionare, trece într-o stare de tranziție activată pentru o reacție chimică viitoare.

Starea de echilibru a legăturii (reprezentată prin X-X) este caracterizată printr-o anumită energie și lungime. Prin tensionare va rezulta o legătură alungită (reprezentată prin Y-Y), în care este înmagazinată energia exterioară, de deformare. Alungirea legăturii furnizează energia necesară fie pentru ruperea legăturii (formare de radicali), fie pentru atingerea unei stări de tranziție, activate pentru reacțiile chimice ce implică reducerea legăturii [27]. Astfel fibrele suferă transformări neomogene în microcavități unde vor apare radicali liberi, iar reacțiile chimice

secundare se vor dezvolta cu precădere acolo unde concentrația acestora este mai mare. De aceea solicitarea mecanică a fibrelor determină creșterea activității chimice, favorizând astfel reacția acestora cu mediul înconjurător [72, 112].

Referitor la proprietățile mecanice, mătasea naturală se caracterizează printr-o tenacitate crescută (rezistența la tracțiune fiind datorată direct legăturilor covalente) și printr-o flexibilitate bună (între straturi există numai forțe Van der Waals), iar în ceea ce privește elasticitatea proprie mătăsii, aceasta se datorează fazei amorfe unde prezența aminoacizilor cu catene laterale voluminoase permite ca eventualele deformații să nu fie împiedicate de punțile de hidrogen intercatenare [130].

Proprietățile mecanice și reactivitatea filamentului de mătase naturală se vor modifica în funcție de gradul în care vor fi afectate legăturile ce caracterizează diferitele niveluri de organizare ale structurii filamentului.

3.2.2.4 Degradarea biologică

Agenții biologici, având ca sursă de hrană particule organice ce compun praful și o umiditate favorabilă dezvoltării, pot ajunge pe suprafața obiectelor textile. Acțiunea acestora asupra textilelor se finalizează prin apariția fenomenului de biodeteriorare, un complex de procese fizice, chimice și biochimice determinat preponderent prin asocierea a două mecanisme: cel nutritiv, prin care obiectul servește la nutriția agentului biologic, suferind o acțiune distructivă (rosături, găuri, micșorarea rezistenței mecanice prin acțiunea selectivă a agentului), și cel metabolic, exercitat prin producții de metabolism ai agentului, cu o acțiune nocivă asupra obiectului, soldată deseori prin pățări, degradarea aspectului exterior prin modificarea culorii și a luciului, coroziune chimică, fenomene ce nu se manifestă singular ci în mod frecvent asociate [95].

Instalarea fenomenului de biodeteriorare pe obiectele de muzeu este condiționată și de existența unor factori de mediu favorabili. Majoritatea sporilor provin de la ciuperci saprofite și devin biodeterioratori ai obiectelor de muzeu în momentul în care au condiții de mediu caracterizate prin valori de temperatură și de umiditate relativă simultan mai mari de 27 °C și respectiv 70%, prin lipsa ventilației etc.

În ceea ce privește insectele, limitele sunt mai largi, pentru temperatură -5°C și +40 °C și pentru umiditate relativă 45-80%.

De aceea, alături de măsurile curative, cu scop de diminuare și de anihilare a acțiunii factorilor nocivi, de o deosebită importanță se dovedesc și măsurile de prevenire a biodeteriorării: blocarea căilor de pătrundere a biodeterioratorilor, controlul factorilor de microclimat, controlul factorilor biologici ai mediului, controlul macro și microscopic al obiectelor, izolarea obiectelor contaminate.

În activitatea de conservare și restaurare a obiectelor textile din mătase naturală, cunoașterea mecanismelor de degradare a fibroinei face posibilă atât stabilirea condițiilor adecvate de conservare cât și găsirea de noi produse și tehnici care să permită stoparea procesului de degradare, stabilizarea stării obiectelor și redarea, printr-o intervenție minimă, a frumuseții și mesajului intrinsec.

CAPITOLUL 4

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA MEDIILOR ARHEOLOGICE ASUPRA ȚESĂTURILOR DE MĂTASE NATURALĂ

4.1 Considerații generale asupra relației mediu arheologic-textile

Mecanismele degradării textilelor în mediile arheologice sunt foarte complexe, cunoașterea acestora fiind esențială pentru aplicarea tehnicilor de conservare și restaurare adecvate. Fibrele textile supraviețuiesc într-o varietate de medii arheologice. Tipul degradării suferite și starea de conservare depind atât de structura chimică a fibrelor cât și de microclimatul în care au fost îngropate. De aceea investigarea acestora este deosebit de importantă pentru înțelegerea mecanismelor de degradare prin care elemente fizice, chimice și biologice din anumite medii arheologice afectează structura diferitelor tipuri de fibre.

Caracteristicile mediului arheologic general trebuie corelate cu cele ale microclimatului în care a fost descoperită țesătura. De exemplu în mediile de înhumare, în zonele din imediata apropiere a corpului, aciditatea crește datorită proceselor de descompunere. Această condiție de microclimat poate prevala condiția macroclimatului prin mărirea sau reducerea capacității de supraviețuire a unei țesături.

Formarea microclimatului arheologic este dependentă de mai multe variabile - temperatură, umiditate relativă, pH (aciditate-alkalinitate), rH (oxidare-reducere), salinitate, prezența metalelor grele etc. Acestea interacționează afectând mărirea și viteza degradării textilelor - în timp ce un factor poate inhiba degradarea, un altul poate anula efectele acestei inhibări. De exemplu, prezența anumitor săruri metalice determină supraviețuirea fibrelor ce pot fi degradate într-un sol nefavorabil. De aceea procesele de degradare și de conservare ale obiectelor din mediile arheologice sunt uneori dificil de separat.

Caracteristicile mediului arheologic au un rol hotărâtor în prezervarea anumitor tipuri de fibre. Astfel fibrele proteice sunt conservate mai bine în medii acide în timp ce fibrele celulozice rezistă mai bine în cele alcaline. Compoziția solului influențează, de asemenea, degradarea textilelor. Deși fibrele textile sunt atacate de compuși chimici din sol, unii dintre aceștia pot inhiba activitatea anumitor microorganisme încetinind, astfel, degradarea.

Obiectele arheologice sunt prelevate de obicei din medii în care au stat sute sau chiar mii de ani. Conservarea unui obiect, o perioadă atât de mare de timp,

sugerează fie că unii sau toți agenții de deteriorare au fost absenți din mediul arheologic, fie că au fost dominante condițiile de preservare.

Atunci când perioada de depozitare în mediul respectiv este îndelungată, prezența, absența sau inactivarea agenților de deteriorare este deosebit de importantă. În perioada imediat următoare îngropării, viteza degradării este mai mare și, de aceea, materialul va rezista mai bine dacă ritmul degradării va fi micșorat rapid sau anulat. Dacă acest lucru nu se întâmplă, materialul respectiv fie își va modifica structura, ajungând într-o stare care este în echilibru cu mediul arheologic și care va supraviețui, fie se va descompune complet. În timp ce, de obicei, starea modificată păstrează forma exterioară originală a obiectului (proces cunoscut sub denumirea de înlocuire pseudomorfă), în cazul descompunerii complete obiectul devine o masă fără formă.

Cercetările experimentale proprii au fost întreprinse comparativ, pe o probă martor din mătase naturală nedegradată (proba I), pe probe de mătase naturală prelevate din săpături arheologice ce diferă ca dată și localizare (probele II, III, IV, V) și pe o probă prelevată dintr-o țesătură din sec. al XIX-lea, care s-a degradat în condițiile mediului ambiant obișnuit (proba VI).

Proba II (sec. al XVII-lea) provine din fragmentele textile descoperite într-o criptă a bisericii Barnovschi-Iași, al cărei conținut funerar cuprindea și rămășițe de oase aflate într-un stadiu avansat de descompunere. Fragmentele textile, părți ale unei piese vestimentare de ceremonie, de culoare ocru-marونیu cald, prezentau zone cu galoane decorative din fire de mătase naturală și argint (figurile 4.1, 4.1a).



Figura 4.1 *Fragmente textile descoperite la biserica Barnovschi - Iași (sec. al XVII-lea)*



Figura 4.1a *Galon decorativ – detaliu*

Probele III și IV (sec. al XIV-lea) au fost prelevate din țesăturile descoperite cu ocazia cercetărilor arheologice efectuate la fostul ansamblu de arhitectură medievală

Mirăuți - Suceava, într-o criptă a bisericii Sf. Gheorghe. Conținutul funerar al acesteia cuprindea doar piese vestimentare și de ceremonial, descompunerea cadavrului fiind completă (procesele de putrefacție a părților moi și de distrucție a oaselor au fost totale).

Proba IV a fost prelevată din cămașa aflată în imediata apropiere a corpului, confecționată dintr-o țesătură de mătase naturală de culoare ocru-ocru verde (figura 4.2).



Figura 4.2 *Fragment din cămașa descoperită la Mirăuți - Suceava (sec. al XIV-lea)*



Figura 4.2a *Țesături descoperite la Mirăuți - degradări specifice*

Proba III a fost prelevată din mantia de culoare roșcat-maronie, așezată peste cămașă, confecționată dintr-o țesătură ce prezintă în partea superioară zone brodate cu fire din argint aurit și nasturi din argint aurit (figurile 4.3, 4.3a).



Figura 4.3 *Fragment din mantia descoperită la Mirăuți - Suceava (sec. al XIV-lea)*



Figura 4.3a *Detaliu*

Proba V (sec al XVII-lea) a fost prelevată din țesătura descoperită într-un mormânt din Botoșani, alcătuită din fire de mătase naturală de culoare ocru–maronie și din fire metalice din argint aurit, din care se mai păstrează doar câteva fragmente (figurile 4.4, 4.4a, 4.4b).

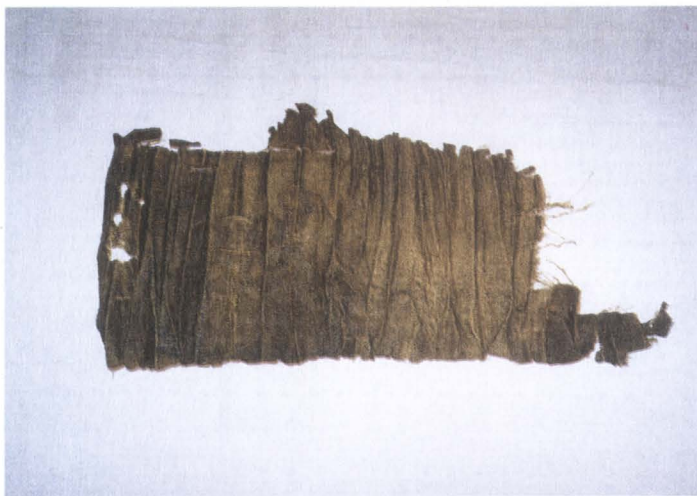


Figura 4.4 *Țesătura descoperită la Botoșani (sec. al XVII-lea)*

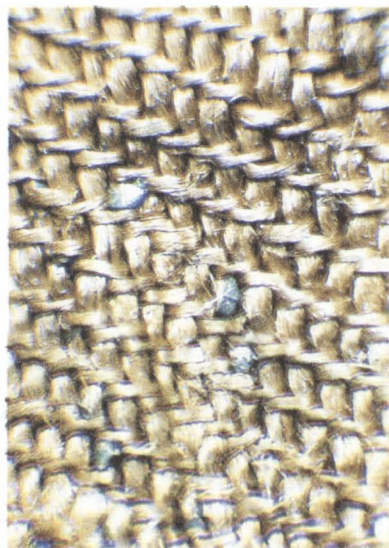


Figura 4.4a *Țesătura cu
urme de fire metalice –
detaliu*



Figura 4.4b *Țesătura cu
depuneri de produși de
coroziune – detaliu*

4.2 Influența agenților din mediile arheologice asupra degradării/conservării textilelor

4.2.1 Agenți de deteriorare prezenți în mediile arheologice

Apa

În depozitele arheologice apa se găsește în interiorul golurilor dintre particulele minerale și reziduurile organice sau absorbită pe suprafețele active ale argilelor și humusurilor. Acolo unde nu există posibilitatea eliminării apei (de exemplu datorită prezentei unui substrat impermeabil, nivelului ridicat al apei freatice sau în depozitele marine) aceste goluri sunt pline cu apă. Când drenajul devine posibil, apa va fi eliminată din golurile cu o mărime mai mare de 0,1 mm și va fi reținută mai departe, prin capilaritate, de micropori [29, 119].

Fibrele textile conțin apă într-o cantitate care este în echilibru cu umiditatea relativă a aerului. Când ele sunt supuse unor condiții de mediu mai uscat sau mai umed (care pot apare și în pământ sau în momentul descoperirii) ele pierd sau absorb apa, contractându-se sau umflându-se. Când aceste procese au loc cu o intensitate și/sau frecvență mărită, ele pot provoca textilelor arheologice deteriorări pronunțate. Aceste efecte deteriorante sunt accentuate în cazul țesăturilor ce conțin fibre de natură și/sau finete variată sau sunt poziționate diferit în structură. În aceste cazuri pot rezulta contractări sau umflări inegale care, uneori, pot determina deformarea și implicit degradarea fibrelor cu structura deja modificată.

De asemenea, dacă temperatura scade sub 0°C, dilatarea de 9%, determinată de apa înghețată, poate produce textilelor arheologice umede o degradare care va fi accentuată de ciclurile succesive de îngheț – dezgheț.

Apa trebuie luată în considerare și din punctul de vedere al activității chimice deoarece ea poate reacționa cu elementele din structura materialelor, determinând dizolvarea constituenților solubili. De asemenea, materialele insolubile pot fi hidrolizate în alți produși chimici care, la rândul lor, pot fi solubili sau insolubili. În acest mod, mulți polimeri organici, în anumite condiții de temperatură și pH, pot fi hidrolizați în molecule din ce în ce mai mici care, în final, se dizolvă.

Cu toate că apa, prin însăși prezența ei, poate provoca deteriorarea fizică și chimică, ea este cunoscută și ca un catalizator universal deoarece înlesnește apariția unor reacții chimice și favorizează dezvoltarea organismelor.

Oxigenul

Oxigenul este prezent în structura poroasă a depozitelor arheologice sub formă de gaz, într-o cantitate ce variază între 0-21% și care este invers proporțională cu cea a apei. Valorile scăzute se datorează înlocuirii oxigenului de către bioxidul de carbon pus în libertate de respirația plantelor și de microorganisme din sol sau de către alți produși (hidrogen sulfurat, mercaptani, hidrocarburi) proveniți din

descompunerile anaerobe. Valorile mari sunt posibile acolo unde oxigenul din aer poate difuza în depozit, ca de exemplu în depozitele poroase la care adâncimea stratului superior nu este prea mare. De asemenea și în depozitele arheologice, în care porii conțin o cantitate mică de apă, poate fi semnalată prezența oxigenului în concentrație mărită.

Oxigenul se poate dizolva, într-o cantitate mică, în apa din interiorul porilor ca și în apele obișnuite sau în apa mării. În cazul dizolvării în apă, concentrația de oxigen este mare atât în apele de suprafață supuse turbulenței, cât și în cele de adâncime unde plantele, prin fotosinteză, pun în libertate oxigen. Același lucru se întâmplă în pânzele de apă unde există curenți bogati în oxigen.

Oxigenul este un agent oxidant care participă la multe reacții degradative. Materialele organice, deci și textilele, sunt susceptibile de a fi supuse oxidării care, prin degradarea polimerilor constituenți, poate avea drept rezultat diminuarea rezistenței sau modificarea culorilor.

De asemenea, prezența sau absența oxigenului influențează activitatea microorganismelor, acesta jucând astfel, și indirect, un rol cheie în degradarea materialelor [30].

Aciditatea și alcalinitatea

În cazul depozitelor ce conțin apă, pH-ul reprezintă un parametru important al degradării, unele materiale fiind stabile în mediu acid, altele în mediu alcalin, altele în cel neutru. În acest sens pH-ul poate accelera hidroliza textilelor, cele proteice fiind afectate în special de valorile mari ale pH-ului, iar cele celulozice de valorile scăzute.

Aciditatea mediilor arheologice este datorată atât fracțiunii minerale cât și celei organice. Ea poate fi pusă, în principal, pe seama a două cauze [29, 30].

O primă cauză ar fi prezența bazelor (cationi) în cantitate mică. Deoarece particulele de argilă și humus sunt încărcate negativ, în absența bazelor (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) acestea vor fi înconjurate de ioni de H^+ , determinând astfel scăderea pH-ului. În depozitele arheologice din regiunile cu precipitații mari și evaporare mică, bazele, formate prin dizolvarea particulelor din fracțiunea minerală, sunt extrase de apa de ploaie, determinând, astfel, apariția acidității. În cazul în care natura mediului poate favoriza apariția unor ioni de aluminiu, care prin hidroliză pot determina un pH de până la 3, acest proces este chiar mai evident.

A doua cauză ar fi degradarea incompletă a reziduurilor organice. Dacă în timpul descompunerii materiei organice descompunerea aerobă inițială este succedată de cea anaerobă, atunci are loc formarea unor cantități mari de acizi organici. În zonele în care acești acizi nu pot fi înlăturați (de exemplu prin spălare de către apa de ploaie), pH-ul scade mult determinând, astfel, încetarea activității organismelor și formarea, de exemplu, a nămolului pe fundul mării sau a mlaștinilor.

Alcalinitatea. Depozitele arheologice alcaline se întâlnesc mai ales în zonele caracterizate de un climat arid. În această situație, deoarece mișcarea de ascensiune

a apei, prin evaporare, este mai rapidă decât cea a infiltrării precipitațiilor, bazele formate prin dizolvarea particulelor minerale rămân în depozit, determinând astfel apariția unui mediu alcalin.

Totuși pH-ul depozitelor arheologice nu are valori extreme și aceasta deoarece particulele mici ale argilei și humusului, încărcate electric (coloizi), au o rezervă de cationi care poate fi eliberată în condiții acide, compensând astfel pH-ul acid, proprietate cunoscută drept capacitate a schimbului cationic [29, 119].

Un alt aspect al problemei se referă la existența, în unele depozite arheologice, a unui surplus atât de ioni de bicarbonat cât și de acid carbonic slab, care determină formarea unui tampon carbonat cu rol de stabilizare a pH-ului la valoarea de 8,2.

În depozitele arheologice bicarbonatul poate rezulta din dizolvarea varului nestins (oxid de calciu), a calcarului (carbonat de calciu), a mortarului, din descompunerea oaselor, etc. Când aceste rezerve sunt în cantitate adecvată, pH-ul depozitului poate fi stabilizat în intervalul de valori 7-8,5.

În anumite cazuri, însă, în depozitele arheologice pot să apară variații locale ale pH-ului. Acestea pot fi datorate unor procese naturale cum ar fi cele ce au loc în apropierea rădăcinilor plantelor sau acolo unde sunt active organismele aerobe. În aceste situații, cantitatea mare de bioxid de carbon formată în urma respirației reacționează cu umiditatea, formând acidul carbonic care determină micșorarea pH-ului. În mod similar, descompunerea cadavrului, prin produșii de degradare rezultați, determină creșterea acidității mediului de înhumare.

Agenții redox

Reacțiile de oxidare și de reducere ce au loc într-un depozit arheologic afectează atât stabilitatea anumitor compuși chimici, cât și activitatea bacteriilor [29, 30].

În condiții de oxigenare suficientă a solului și de pH alcalin, predominarea proceselor oxidative determină descompunerea substanțelor organice, cu formare de amoniac care se transformă ulterior în nitriți și nitrați. În condiții de pH acid și în lipsa oxigenului predomină procesele de reducere și are loc putrefacția anaerobă. În situațiile în care numărul agenților de oxidare și de reducere implicați este mare, rezultatul interacțiunii complexe a acestora se poate măsura prin potențialul redox E_H (în milivolti), în funcție de care depozitele pot fi clasificate în: depozite oxidante ($E_H = +700 - +400$), depozite moderat reducătoare ($E_H = +400 - +100$), depozite reducătoare ($E_H = +100 - -100$), depozite puternic reducătoare ($E_H = -100 - -300$).

Cu ajutorul acestor valori pot fi anticipate anumite proprietăți ale produșilor chimici formați prin oxidare sau reducere cum ar fi stabilitatea sau culoarea. De exemplu produșii de coroziune ai obiectelor metalice vor avea culori diferite în funcție de potențialul redox al depozitului. Acești produși pot colora atât depozitul cât și obiectele aflate în imediata apropiere (ceramică, textile, piele).

Sărurile

Sursa obișnuită a ionilor din sărurile conținute de sol o reprezintă dezagregarea fracțiunii minerale prin care se formează ionii Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- și silicații. Ionul HCO_3^- poate proveni, de asemenea, din dizolvarea bioxidului de carbon din atmosferă ca și din descompunerea materiei organice. În procesul de descompunere rezultă și acizi organici care, la rândul lor, pot forma săruri. Concentrația mare a ionilor de Na^+ și Cl^- poate să apară prin inundare cu apa de mare sau prin difuziunea sărurilor, iar prezența ionilor de PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- poate fi datorată și descompunerii oaselor, a reziduurilor umane sau animale. Cenușa lemnului conține ioni de Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} și HCO_3^- , iar descompunerea obiectelor produce o gamă largă de compuși chimici, cum ar fi silicații ce provin din degradarea sticlei sau ionii de Fe^{3+} și Cu^{2+} ce rezultă din coroziunea metalelor. De asemenea, poluarea atmosferică, prin aportul de bioxid de sulf, poate mări concentrația de sulfat (SO_4^{2-}) [29, 30, 119].

Apa mării, spre deosebire de soluri și de apa obișnuită, are o compoziție constantă în săruri, cu excepția cazurilor când sunt implicate procese biologice.

Sărurile sunt prezente în concentrații mari în special în minele de sare, în depozitele marine și pe faleză. De asemenea se întâlnesc acumulări de săruri și în regiunile aride unde, datorită evaporării mai rapide a apei în comparație cu infiltrarea acesteia, sărurile sunt depuse în mod constant pe suprafața solului.

În condițiile în care umiditatea se micșorează, sărurile pot cristaliza sau precipita din soluție, devenind vizibile. Când acest fenomen apare în interiorul unui obiect poros, presiunea dezvoltată prin creșterea volumului poate degrada materialul. Dar sărurile pot precipita și pe suprafața obiectelor, acoperindu-le uneori complet.

Anumite săruri pot determina pătarea materialelor ca de exemplu colorarea în verde, datorată sărurilor de cupru sau cea în negru, datorată sulfurilor metalice (de fier, plumb, cupru sau argint) [92, 94].

Pe lângă faptul că anumite săruri, când sunt dizolvate în apă, reacționează direct cu obiectele, un rol important în degradare îl au și în calitate de electroliti când, prin facilitarea coroziunii electrochimice a metalelor, accelerează acest proces.

Căldura

Temperatura reprezintă un parametru important al degradării materialelor, prin influența pe care o are asupra vitezei reacțiilor chimice implicate și a activității biologice. În acest sens s-a constatat faptul că în condiții de temperatură foarte scăzută, cadavrele înhumate prezintă o conservare relativă a părților moi timp de milenii, iar în solurile înghețate nu există practic putrefacție [12, 13].

Temperatura din depozitele arheologice este cu mult mai mică decât cea a aerului atmosferic. În plus, stratul de deasupra depozitului arheologic sau

etanșizarea creată de cripte și caverne protejează obiectele conținute de variațiile de temperatură din atmosferă. În momentul descoperirii, când obiectele trec din aceste condiții de temperatură scăzută și constantă în cele ale mediului ambiant exterior, de temperatură mai mare și fluctuantă, procesele degradative pot fi accelerate. De aceea se impun măsuri de precauție menite să diminueze sau să anuleze șocul termic la care pot fi supuse obiectele arheologice în momentul descoperirii.

Totuși depozitele situate în straturile superficiale pot fi afectate de fenomenele de îngheț/dezghet, în cazul temperaturilor exterioare mai joase, sau de mărirea vitezei reacțiilor chimice și a activității biologice, în cazul temperaturilor mai ridicate.

Stratul de pământ

Greutatea stratului de pământ și a clădirilor situate deasupra depozitului arheologic poate constitui un factor de degradare prin deformarea materialelor ce alcătuiesc depozitul arheologic. Efectul degradativ depinde atât de natura materialului (elastic sau plastic), cât și de grosimea și de proprietățile stratului.

Organismele

Deteriorarea determinată de organisme (biodeteriorarea) se poate produce în două moduri: direct, prin distrugerea materialelor organice de către organisme atunci când acestea sunt folosite ca sursă de hrană (de exemplu pentru rozătoare, insecte, fungi) sau ca habitat (de exemplu pentru carii) și indirect, prin producerea de metaboliți ai acestor organisme.

Existența organismelor în anumite medii depinde de mai mulți factori, cum ar fi sursa de hrană, căldura, aciditatea sau alcalinitatea, salinitatea, toxinele, cei mai importanți fiind apa și oxigenul. Din această cauză este destul de dificil de prevăzut ce organisme vor fi active într-un anumit mediu.

În cazul textilelor arheologice, biodeteriorarea determinată de microorganisme este de o importanță deosebită. În timp ce anumiți fungi sau bacterii pot utiliza ca sursă de hrană o gamă mare de materiale, alte microorganisme sunt mult mai restrictive. În acest sens, anumite materiale organice pot fi descompuse doar de un număr limitat de microorganisme care produc enzime specifice. Bacteriile anaerobe sunt singurele care se dezvoltă în mediile fără oxigen și, de aceea, biodeteriorarea în mediile cu un potențial redox scăzut este limitată.

În situația în care înhumarea s-a făcut direct în sol, biodegradarea cadavrului și a textilelor din mediul de înhumare este puternic influențată de fauna solului – microbi aerobi și anaerobi, ouă și larve de muște, protozoare, viermi, coleoptere – fiecare element al faunei având o activitate specifică într-o anumită etapă a descompunerii materialului organic. Astfel ouăle de muște se depun pe părțile exterioare ale cadavrului pe când larvele pătrund în interior, unde inhibă procesele bacteriene datorită emisiei unei secreții bactericide și absorbției substanțelor

lichefiate rezultate din activitatea microbiană. De asemenea protozoarele, viermii și coleopterele se hrănesc cu larvele muștelor și acționează asupra cadavrului când acesta a ajuns în stadiul fermentației butirice. Preponderența unuia sau altuia dintre elementele faunei solului este influențată și de caracteristicile solului (de exemplu ciupercile se dezvoltă în soluri acide pe când actinomicetele se dezvoltă în soluri neutre sau slab alcaline) [13, 30].

Aspectul exterior al obiectelor biodeteriorate poate fi modificat de pigmentii produși de fungi și bacterii, de sulfurile negre ce rezultă din activitatea bacteriilor reducătoare de sulf sau de obstrucționarea produsă prin creșterea plantelor sau a microorganismelor.

4.2.2 Condiții favorabile conservării în mediile arheologice

În anumite cazuri, supraviețuirea unui obiect într-un mediu arheologic poate fi explicată prin simpla absență a agenților de deteriorare, dar, de cele mai multe ori, situația este mult mai complexă. De obicei condițiile de preservare sunt create prin absența sau prin prezența unor factori de degradare, corelată cu anumiți parametri de microclimat (temperatură, pH, salinitate, etc.).

Absența oxigenului

Absența oxigenului permite preservarea, parțială sau totală, a unei game largi de materiale. În aceste condiții, activitatea organismelor aerobe care distrug materialele organice încetează și corodarea metalelor este mult redusă. Totuși, chiar și în aceste condiții, datorită apei care este aproape întotdeauna prezentă, bacteriile anaerobe se pot dezvolta, determinând descompunerea materialelor organice și coroziunea fierului într-un ritm mai lent. Și această activitate poate fi redusă de anumite condiții de pH și de potențial redox. De exemplu activitatea bacteriilor care descompun celuloza este inhibată la un pH mai mic de 3 sau de prezența toxinelor, iar agenții corozivi, reducători de sulfat, nu mai acționează dacă pH-ul este mai mic de 5,5 sau dacă potențialul redox este scăzut.

În majoritatea cazurilor, absența oxigenului este determinată de abundența apei. Mai sunt posibile și situații diferite, în care oxigenul este eliminat prin alte mijloace din cavourile etanșe sau din depozitele arheologice situate la o adâncime mai mare, sub straturi compacte de argilă și anume prin înlocuirea de un alt gaz cum este metanul sau bioxidul de carbon.

Absența apei

Absența în totalitate a apei creează condiții excelente de conservare. Totuși, chiar în aceste situații, o anumită degradare este inevitabilă având în vedere fie deformarea și fragilizarea materialelor organice prin pierderea apei, fie faptul că, și în aceste condiții, cresc și se dezvoltă insectele și putregaiul uscat. Condițiile de

deshidratare permanentă și totală sunt neobisnuite, ele întâlnindu-se doar în regiunile mai calde.

Cele mai bune condiții de conservare create prin absența apei sunt cele datorate temperaturilor sub 0°C, când toată apa este transformată în gheață, fiind astfel inactivată fără a fi eliminată.

Prezența apei

Condiții de conservare pot fi create și prin prezența din abundență a apei. În această situație, saturarea cu apă împiedică absorbția oxigenului de către materiale determinând, astfel, prezervarea prin absența oxigenului. Condițiile anoxice dintr-un depozit arheologic se formează prin saturarea cu apă atunci când depozitul se află sub nivelul apei freactice sau când capacitatea de drenaj a depozitului este cu mult depășită de aportul de apă din precipitații sau din scurgerile provenite din zone adiacente situate la un nivel superior celui la care se găsește depozitul. În aceste situații, condițiile anaerobe prevalează numai în apele adânci sau pe fundul mării deoarece, datorită mobilității, apa (inclusiv apa mării) conține un anumit procent de oxigen.

Totusi, din cauza saturării cu apă, hidroliza este extensivă și materialele organice pot fi degradate. În această situație, deoarece apa înlocuiește substanțele hidrolizate, forma exterioară a obiectelor este menținută, prevenindu-se astfel colapsul.

Prezența sărurilor și a altor produși de degradare

Prezența sărurilor inhibă dezvoltarea microorganismelor creând, astfel, condiții de conservare materialelor organice. De exemplu ionii cuprului și ai argintului sunt toxici pentru organisme, protejând astfel materialele organice. Acolo unde aceste condiții prevalează, sărurile pot ajuta mai departe conservarea prin impregnarea materialului organic. Există situații în care și unii produși de degradare sunt toxici pentru microorganisme, cum este cazul polifenolilor care pot proveni din taninurile obiectelor de piele sau din descompunerea plantelor.

Absența fluctuațiilor specifice condițiilor atmosferice

Protejarea materialelor de variabilitatea caracteristică mediului atmosferic intensifică șansele conservării.

Într-un depozit arheologic, cu cât adâncimea acestuia este mai mare, cu atât fluctuațiile de temperatură și de umiditate care apar vor fi mai mici iar temperatura medie va fi mai coborâtă. În depozitele arheologice mai puțin adânci, această condiție poate să apară doar dacă stratul superior de pământ este compact.

4.3 Specificitatea mediului arheologic – factor determinant al conservării/degradării textilelor

Textilele s-au conservat în cele mai diverse medii, începând de la siturile mlăștinoase din nordul Europei până la mediile deșertice, uscate din Egipt, în regiunile înghețate din Siberia și Groenlanda ca și în regiunile minelor de sare din Hallstatt. În alte cazuri, circumstanțe care nu sunt legate de condiții climaterice sau de caracteristicile solului au conservat textilele în anumite forme – textile mineralizate, textile carbonizate, impresiuni pe oale, metal sau sol, toate furnizându-ne informații deosebit de valoroase [58, 106, 116, 136].

4.3.1 Produși de descompunere în mediile de înhumare

Textilele din morminte sau cripte sunt puternic afectate de procesele ce au loc în timpul descompunerii cadavrelor. Influența pe care modificările cadaverice o au asupra stării de conservare a textilelor din mediul de înhumare este, de cele mai multe ori, greu de determinat și aceasta, deoarece, în procesul degradării textilelor intervin și alți factori care acționează concomitent, diferit și cu intensități diferite.

Descompunerea cadavrului are loc în două stadii: primul constă în putrefacția părților moi și al doilea în modificări scheletice care sunt imprimate de trecerea timpului.

Procese autolitice care au loc în timpul descompunerii cadavrelor sunt determinate de activitatea anumitor enzime deja prezente în celula vie, care, în anumite condiții patologice sau post-mortem, „scapă” de sub controlul metabolic normal. În timpul proceselor autolitice se produce hidroliza proteinelor musculare, acizilor nucleici, carbohidraților și lipidelor, procesele fiind declanșate și accelerate de acidoză. Scăderea progresivă a pH-ului în modificările post-mortem se produce diferențiat, în funcție de țesuturile și organele care sunt descompuse într-o anumită „ordine autolitică”. Hidroliza proteinelor musculare, prin aminoacizii rezultați, contribuie la creșterea acidozei. De asemenea, o sursă de acidifiere este metabolismul glucidic care, în condiții de hipoxie, produce o creștere a acidului lactic [13, 33].

Materialele organice din mediul de înhumare pot fi descompuse și de anumite microorganisme existente în microclimat care, prin enzimele specifice, produc heteroliza constituenților proteici.

Numeroasele experimente efectuate până în prezent au demonstrat faptul că modificări aparent neglijabile ale parametrilor de mediu (temperatura, umiditatea, conținutul în oxigen etc.) accelerează sau întârzie apreciabil fenomenele autolitice. În acest sens, modificările care apar în timpul descompunerii cadavrelor sunt puse în relație în special cu mediul în care a fost înhumat cadavrul. De exemplu oasele vechi de 20 de ani, aflate în morminte umede, sunt mai alterate decât cele din morminte uscate, după 100 de ani.

De asemenea, mai ales în cazul înhumărilor practicate direct în sol (morminte), caracteristicile solului influențează atât modificările cadaverice care au loc după înhumare cât și pe cele ale textilelor aflate în mediul arheologic respectiv. Activitatea chimică și biochimică pe care o desfășoară microorganismele și substanțele organice conținute în sol face ca acesta să nu fie inert, ci să reprezinte un veritabil sistem dinamic. În funcție de tipul de sol, de altitudine și temperatură, de conținutul în oxigen și pH, de adâncime și de fauna specifică, solurile pot prezenta activități diferite, în funcție de care descompunerea substanțelor organice aflate la nivelul lor va avea loc într-un ritm mai rapid (soluri active și arzătoare), mai lent (soluri cu activitate redusă) sau va fi inactivată (soluri moarte).

Prin descompunerea părților moi ale cadavrului, substanțele proteice vor fi transformate în prima fază în polipeptide și aminoacizi, pentru ca, în final, să rezulte amoniac, bioxid de carbon și apă.

După o anumită perioadă de timp încep și modificările scheletice, prin eliminarea sărurilor minerale din oase, urmată de creșterea porozității și de distrucția rapidă a oaselor spongioase [13, 33].

Toți acești produși rezultați din biodegradarea cadavrului influențează starea de conservare a textilelor din mediul de înhumare atât prin crearea unui microclimat specific cât și prin schimbul de ioni ce se produce.

4.3.2 Condiții de umiditate excesivă

Textilele s-au conservat în condiții umede atunci când au fost izolate de la început de contactul permanent cu aerul. În aceste situații, condițiile anaerobe și pH-ul solului influențează activitatea microbiologică, acești factori fiind deosebit de importanți în evaluarea posibilității de conservare a unui anumit tip de fibră.

În solurile moderat acide, microorganismele au un efect minim asupra fibrelor proteice și, de aceea, un sol cu un pH scăzut va conserva fibra sau, într-o situație limită, o va degrada fără a o descompune complet. Așa se explică conservarea aproape completă a conținutului funerar descoperit la biserica de la Mirăuți – Suceava, la biserica Sf. Sava - Iași [94] și conservarea parțială a celui de la biserica Barnovschi – Iași.

Măsurătorile de umiditate efectuate în momentul deschiderii cripei din biserica de la Mirăuți, au indicat o valoare de 80%. Datorită proceselor de descompunere a corpului uman, țesăturile din mătase aflate în imediata apropiere a corpului aveau un pH ușor acid (pH=5) care a conservat materialul proteic. Conservarea textilelor arheologice din mătase naturală, de la Mirăuți și de la Iași, a fost favorizată și de prezența metalelor (Ag și Cu) în mediul de înhumare, sub forma accesoriilor vestimentare sau a firelor metalice din structura țesăturii. Ioni metalici din aliajul de cupru și de argint au acționat ca biocizi, producând condiții de conservare.

De asemenea fragmentele textile din lână, descoperite la Baia, aveau un $\text{pH}=5$, indicând un mediu de depozitare ușor acid, care a conservat fibra.

În cazul fragmentelor textile din lână descoperite la Botoșani, materiile pămâtoase degajate de pe suprafața lor aveau un $\text{pH}=4$. Aciditatea microclimatului de înhumare a contribuit și aici, alături de ceilalți factori, la conservarea fragmentelor de natură proteică [92].

Fibrele celulozice sunt rar întâlnite în condiții umede acide deoarece se presupune că bacteriile, împreună cu acizii din sol, depolimerizează celuloza și distrug fibra. Textilele celulozice din locuințele lacustre neolitice din Elveția s-au conservat datorită pH -ului ridicat și condițiilor anaerobe [58].

4.3.3 Prezența metalelor în mediile arheologice (textilele mineralizate și/sau conservate)

Informațiile furnizate de textilele mineralizate și/sau conservate datorită prezenței metalelor sunt deosebit de importante pentru cercetare având în vedere faptul că aceste țesături s-au conservat în condiții care, în mod normal, nu erau favorabile prezervării.

În primul caz textilele sunt conservate în forma mineralizată atunci când se află în imediata apropiere a unui metal sau în contact direct cu metalul, prin mecanisme care generează condiții favorabile conservării. Pentru aceasta este necesar ca înaintea începerii procesului natural de degradare, în imediata apropiere a textilelor, să se formeze o concentrație suficientă de ioni în soluție. În acest caz, dacă produșii de coroziune sunt absorbiți de fibre, acestea se rigidizează, formând o replică pozitivă a structurii materialului.

În al doilea caz textilele pot fi conservate datorită sărurilor metalice, ale argintului și ale cuprului, care acționează ca agenți biocizi, inhibând degradarea microbiologică.

Posibilitatea conservării textilelor într-unul din cele două cazuri depinde de gradul de degradare al fibrei și de viteza cu care sunt eliberate cantități suficiente de ioni metalici, primele etape ale descompunerii fiind determinante în procesul prezervării viitoare. Prevenirea degradării microbiologice sau depunerea produșilor de coroziune, în cantitate suficientă pentru formarea unor structuri în relief, sunt posibile în condițiile în care ionii metalici sunt puși în libertate rapid. Dacă fibrele textile se vor degrada cu o viteză mai mare decât formarea ionilor metalici atunci țesătura nu se va conserva. În acest caz fibrele degradate, acoperite de produși de coroziune, formează un mulaj cilindric, prin fisurarea căruia apare amprenta negativă a fibrei [58].

Astfel de cazuri sunt reprezentate de obiectele arheologice metalice (fibule, cataramă, nasturi) ce conțin pe revers fragmente textile acoperite parțial sau încorporate în produșii de coroziune care au conservat materialul organic. Un

exemplu în acest sens îl constituie fragmentele textile din in, descoperite cu ocazia săpăturilor arheologice de la Schinetea – Vaslui (date ca fiind din sec. al XV-lea), fragmente care s-au păstrat pe reversul unor nasturi sau a unor accesorii metalice, confecționate din aliaje ale cuprului și ale argintului (figurile 4.5, 4.6).

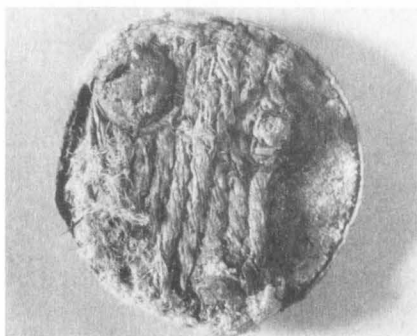


Figura 4.5 *Accesoriu metalic descoperit la Schinetea - Vaslui*



Figura 4.6 *Accesoriu metalic descoperit la Schinetea - Vaslui*

Un alt caz îl reprezintă mostrele de țesătură din fibre liberiene, provenite din săpăturile de la Barboși-Galați (sec. al II-lea). Acestea erau acoperite de produși de coroziune ai cuprului care, datorită efectului de inhibare a degradării microbiologice, au determinat conservarea în timp a fibrelor textile (figura 4.7).

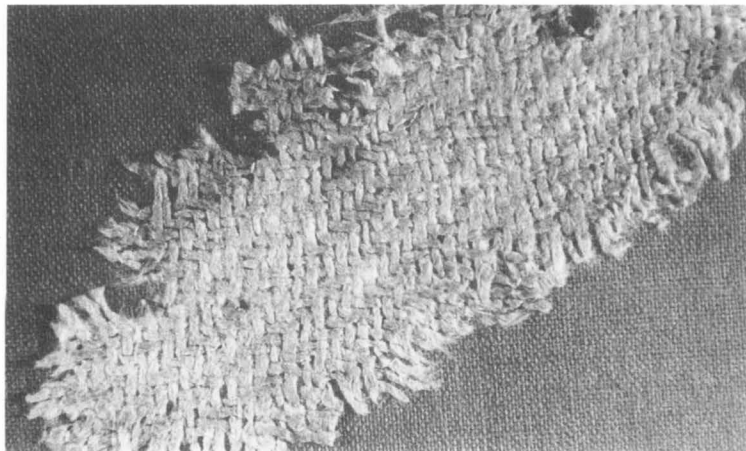


Figura 4.7 *Fragment de țesătură descoperită la Barboși - Galați*

Un caz similar îl reprezintă fragmentele textilele din lână, descoperite cu ocazia săpăturilor arheologice efectuate la Botoșani. Metalul conținut (cupru aurit)

sub forma firelor și a unor nasturi a favorizat, prin produșii de coroziune, conservarea fibrelor (figura 4.8) [92].



Figura 4.8 *Produși de coroziune pe fire de cupru aurit, descoperite de Botoșani*

De asemenea țesăturile din mătase naturală, descoperite la Iași, în mormintele de la biserica Sf. Sava și biserica Barnovschi și la biserica din Mirăuți – Suceava, s-au conservat și datorită firelor metalice conținute (aliaje ale cuprului și ale argintului). Sărurile ce au migrat de pe metal au limitat degradarea biologică, conservând astfel țesătura (figurile 4.9, 4.10, 4.11, 4.12) [94].



Figura 4.9 *Produși de coroziune pe o țesătură din fire de mătase naturală și fire metalice, descoperită la Iași (sec. al XVII-lea)*



Figura 4.10 *Produși de coroziune, pe o țesătură din fire de mătase naturală și fire metalice, descoperită la Iași (sec.al XVII-lea)*

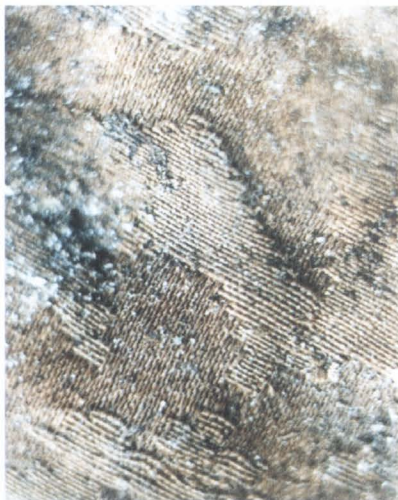


Figura 4.11 *Produsi de coroziune, pe o țesătură din mătase naturală, descoperită la Mirăuți - Suceava (sec. al XIV-lea)*



Figura 4.12 *Produsi de coroziune, pe o țesătură din mătase naturală descoperită la Botoșani*

4.3.4 Solicitări termice (textile carbonizate)

Carbonizarea se produce atunci când textilele sunt supuse unei călduri mari (de exemplu un incendiu) și determină distrugerea structurilor fibroase care devin negre, rigide și extrem de fragile. După încetarea acțiunii căldurii, țesăturile carbonizate fiind inerte acum din punct de vedere chimic și bacteriologic, pot fi conservate în această stare în toate mediile arheologice.

Aceste mărturii privind prezența textilelor nu fac posibilă întotdeauna și identificarea tipului de fibră, însă, cu ajutorul lor, pot fi obținute unele caracteristici tehnice specifice materialelor textile.

În cazul cercetării arheologice efectuate pe terenul clădirii Centrului de afaceri din Iași a fost descoperită o locuință (din sec. al XVI-lea) care, în urma unui incendiu, fusese părăsită. Inventarul aproape complet al locuinței respective conține și câteva fragmente de textile carbonizate, așezate în straturi suprapuse, care furnizează date semnificative privind structura țesăturilor (figura 4.13).

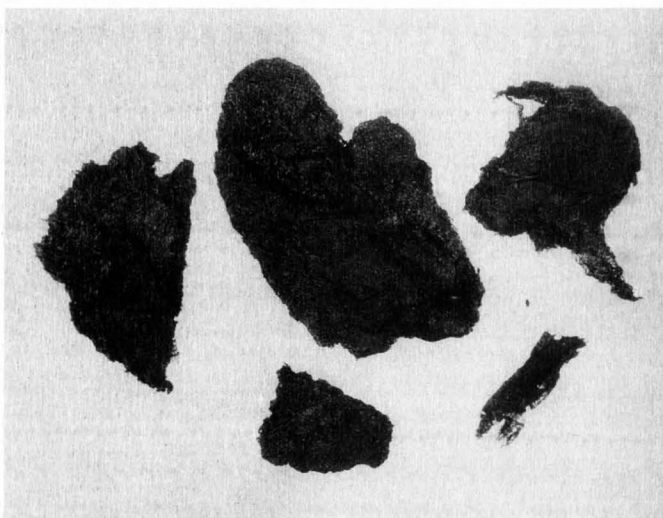


Figura 4.13 *Textile carbonizate
descoperite la Iași (sec. al XVI-lea)*

4.3.5 Condiții de formare a impresiunilor

Impresiunile țesăturilor se formează, de obicei, în trei moduri:

- prin contactul țesăturii cu un material maleabil;
- prin imprimarea țesăturii, în sol sau pe alte obiecte, urmată de dezintegrarea completă a materialului textil care va lăsa, astfel, o amprentă a structurii inițiale;
- prin utilizarea țesăturilor în tehnologiile de fabricare a obiectelor metalice.

Modalitatea de formare a impresiunilor modifică uneori informația privind caracteristicile dimensionale inițiale ale țesăturilor – de exemplu arderea obiectelor de argilă care aveau atașate **materiale auxiliare textile**, **determină, prin contractarea argilei, modificarea urmelor lăsate de țesătură**. Totuși impresiunile, ca mărturii evidente, constituie o sursă valoroasă de informații referitoare la tipul de țesere, structura firului, sensul torsionii.

Impresiunile textile sunt numeroase și ele datează din cele mai vechi timpuri. În țara noastră, una din cele mai vechi urme de țesătură este atestată pe un fund de vas aparținând neoliticului, descoperit la Aldeni-Buzău [4]. Alte impresiuni de țesături din fire răsucite, de rogojini sau de plase de pescuit au fost descoperite pe fundul unor vase din așezările neolitice din Județul Caraș-Severin, Turdaș [5] și din așezarea de la Cucuteni (figurile 4.14, 4.15).

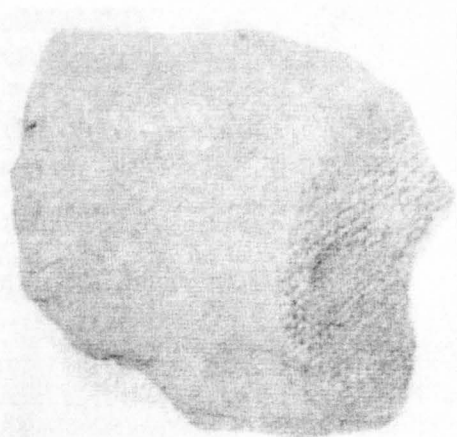


Figura 4.14 *Fragment ceramic cu impresiuni de țesătură, descoperit la Cucuteni –Iași*

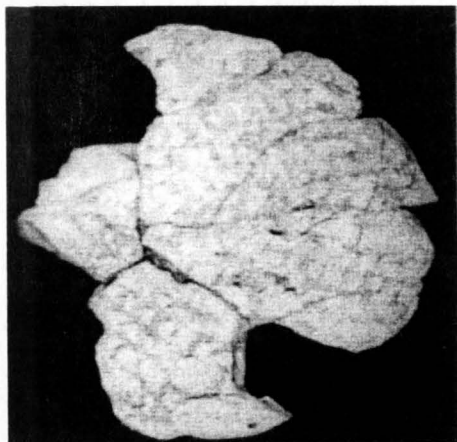


Figura 4.15 *Fragment din partea inferioară a unui vas de provizii, cu amprente de la plasa de pescuit, descoperit la Trușești, Botoșani*

4.3.6 Înghețare, salinitate și deshidratare

În climatul din țara noastră, textilele arheologice prezervate în condiții de îngheț, de salinitate crescută sau de deshidratare sunt foarte rar întâlnite. Se impune totuși o trecere în revistă a proceselor de degradare/conservare a textilelor prezervate și în astfel de condiții.

Prin înghețare este inhibată activitatea microbiologică creându-se, astfel, condiții pentru preservarea tuturor tipurilor de fibre textile. Atunci când procesul înghețării are loc rapid și permanent, gradul conservării este mare. Norvegia, Groenlanda și Siberia sunt țări care dispun de exemple edificatoare de textile prezervate datorită înghețului. Astfel, în mormintele din sudul Siberiei a fost descoperită o gamă diversificată de textile prezervate prin îngheț (mătăsuri, țesături din lână, broderii și covoare cu noduri). În aceste cazuri, pe lângă preservarea suportului textil, înghețarea a realizat și o conservare foarte bună a coloranților – caracteristică neobișnuită în cazul țesăturilor arheologice [58].

Salinitatea crescută conservă textilele atunci când este asociată cu condiții de mediu uscat și neutru. Un exemplu în acest sens îl constituie minele de sare din Hallstatt care au conservat un număr mare de textile [58].

O altă situație o constituie cea a microclimatului uscat și bogat în săruri alcaline care poate conserva toate tipurile de fibre. Îmbinarea condițiilor de

salinitate crescută și de uscăciune inhibă activitatea bacteriană, prevenind astfel degradarea. Cele mai cunoscute exemple de prezervare, în astfel de condiții, sunt cele ale mormintelor din Egipt în care s-au conservat costume complete și alte tipuri de textile.

4.4 Studii referitoare la prezența metalelor pe țesăturile de mătase naturală

4.4.1 Considerații generale privind influența elementelor metalice asupra degradării țesăturilor din mătase

Prezența elementelor metalice în componența țesăturilor din mătase naturală poate fi datorată diferitelor tratamente de finisare, cum ar fi îngreunarea și vopsirea, sau contaminării de către mediul exterior [80]. De asemenea, alături de proteine, fibra de mătase naturală mai conține, în proporție de 1-1,7%, compuși minerali în compoziția cărora intră și ionii de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^{+} care provin din frunzele de dud ce constituie hrana viermelui de mătase.

Îngreunarea mătăsii, practică de peste 300 de ani, constă în absorbția și fixarea de către fibră a unor substanțe care nu pot fi eliminate ulterior printr-o acțiune de spălare sau de vopsire. Îngreunarea a fost aplicată inițial atât pentru a îmbunătăți aspectul țesăturilor cât și pentru a recupera masa pierdută prin degomare. Mai târziu, această tehnologie s-a dovedit a fi un mijloc fraudulos de creștere a valorii țesăturilor din mătase naturală care erau vândute la kilogram. Prin stabilirea unor valori maxime admisibile ale îngreunării, care să confere țesăturilor din mătase anumite calități legate în principal de tușeu și de drapaj, îngreunarea a fost, după 1800, general acceptată ca o metodă de finisare [11, 32].

Îngreunarea minerală a țesăturilor din mătase naturală constă într-un proces de aplicare a unui procent de 30-300% de săruri anorganice, de aluminiu, fier, plumb, mangan, tungsten, zinc și mai ales staniu, pentru a li se mări masa specifică, volumul, drapajul etc. Îngreunarea se mai poate face și cu produși organici cum ar fi *substanțele tanante, zaharurile sau polimerii sintetici*.

Îngreunarea s-a dovedit, însă, a fi în timp, un factor important al fragilizării mătăsii naturale. Stabilitatea mătăsii la lumină este maximă la $\text{pH}=10$ și se diminuează rapid dacă pH -ul fibrei crește sau scade [11]. În cazul mătăsii îngreunate, dat fiind faptul că majoritatea compușilor de îngreunare sunt puternic acizi, stabilitatea la lumină este mult diminuată. În plus, efectul negativ al îngreunării nu este pus în evidență doar la acțiunea luminii, constatându-se faptul că, și în condițiile de depozitare la întuneric, deteriorarea suferită în timp de mătasea îngreunată este destul de severă. Mecanismul degradării implică, în acest caz, interacțiunea mai multor factori. Unii cercetători sunt de părere că mineralele de îngreunare împiedică restabilirea legăturilor ce au fost rupte de mediul acid sau

bazic al procesului de îngreunare. Aspecte interesante, în acest sens, prezintă și posibilitatea umplerii spațiilor din zonele amorfe ale mătăsii cu minerale care, astfel, împiedică alungirea fibrei [76]. De asemenea, transformarea agenților de îngreunare din compuși coloidalii în compuși cristalini poate provoca deteriorarea mecanică a filamentelor [76, 85].

Prezența complexilor metalici accelerează degradarea, într-o măsură care depinde de tipul agentului de îngreunare și de cantitatea prezentă în țesătură. Modificările de culoare și diminuarea caracteristicilor tensionale produse în condiții similare de îmbătrânire sunt mult mai accentuate în cazul mătăsii îngreunate comparativ cu mătasea neîngreunată.

Vopsirea, prin coloranții sau mordanții folosiți, poate constitui, de asemenea, o cauză a prezenței metalelor în țesătură [29, 142]. De cele mai multe ori este foarte greu să se facă distincția între agenții folosiți pentru îngreunare și cei folosiți pentru vopsiri. De exemplu fierul era utilizat, încă din cele mai vechi timpuri, atât ca agent de îngreunare cât și ca mordant, la vopsirea în negru a țesăturilor de mătase. De asemenea taninurile erau cunoscute ca agenți organici de îngreunare al căror efect era îmbunătățit prin fixarea lor cu fier. Tratamentele cu tanin-fier erau, în general, folosite și la vopsirile în culori închise. De asemenea compușii cuprului (sulfatul și acetatul de cupru) au fost utilizați ca mordanți pentru vopsirea mătăsii în negru [11].

Coloranții naturali, extrași prin diferite procedee din plante sau animale, au fost folosiți încă din antichitate la vopsirea fibrelor textile. Cercetătorii ruși de la Institutul de Cercetări în Restaurare de la Moscova au întreprins un studiu spectrofotometric al coloranților, pe extracte obținute din micromostre ale unor țesături arheologice din secolele I-XIV. Cu această ocazie au fost identificați purpura, indigoul, lacul de garantă și coloranții extrași din șofran [46, 47].

Studiile întreprinse pe mostrele de țesături vopsite cu acid carminic au evidențiat prezența cationilor de mordansare, bivalenți și trivalenți (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+}), caracteristici anumitor perioade.

Alte cercetări întreprinse pe mostre colorate, prelevate din țesături orientale din secolele XVI-XVII, au evidențiat drept cationi de mordansare Al^{3+} , Ca^{2+} și Mg^{3+} pentru culorile roșu, galben și verde și, în plus, prezența cationului Fe^{3+} pentru culoarea neagră și nuanțe de maron. În acest studiu nu a fost evidențiat cationul Sn^{2+} a cărui utilizare este indicată de rețetele de vopsire europene [46, 47].

De-a lungul timpului s-au păstrat diverse rețete de vopsiri însă acestea nu prezintă întotdeauna toate detaliile tehnologice. Prin folosirea diferitelor combinații de coloranți și agenți de mordansare se obțin culori diverse sau nuanțe diferite ale aceleiași culori. Varietatea elementelor detectate prin diferite metode de analiză evidențiază faptul că nu există o standardizare a rețetelor de vopsire a țesăturilor, acestea diferentiindu-se în funcție de perioadă, de localizare etc [3].

Contaminarea exterioară cu metale Textilele arheologice vopsite pot suferi, datorită acțiunii agenților fizico-chimici și biologici specifici microclimatului de

îngropare, atât modificări ale culorii cât și degradări severe ale materialului propriu-zis. Viteza și mărimea acestor transformări depind de natura fibrei și a coloranților, de prezența mordanților și a produșilor de finisare, de durată și de condițiile de îngropare.

Cercetările privind textilele arheologice au evidențiat faptul că în timpul îngropării, datorită schimbului de ioni metalici, țesăturile vopsite suferă modificări extensive de culoare. Procesul schimbului de ioni metalici este complex și implică fie o pierdere, fie o absorbție selectivă a diferiților ioni metalici prezenți în mediul de îngropare sau pe țesătură. De aceea țesăturile arheologice, în cele mai multe cazuri, nu mai prezintă culoarea originală, deoarece schimbul de ioni metalici care are loc în timpul îngropării modifică natura și distribuția complexilor metal-colorant din țesătură. În aceste situații, identificarea colorantului și a mordantului folosit este deosebit de dificilă [120, 121].

Cercetătorii americani L. Needles și E. Reegazzi au experimentat aceste aspecte ale modificării culorilor și ale schimbului de ioni metalici pe materiale din lână vopsite cu și fără mordanți, îngropate perioade de timp diferite într-un sol cu un conținut ridicat de fier și siliciu și moderat de aluminiu, cupru și crom. Rezultatele experimentale au evidențiat, în principal, absorbția fierului și schimbul extensiv și progresiv al celorlalte metale. Modificarea culorii a fost dependentă de timpul de îngropare, de ioni metalici prezenți și de tipul mordantului folosit. De exemplu mordansarea cu crom, cupru și fier s-a dovedit a fi, în condițiile de îngropare, mai eficientă în prevenirea modificării culorilor decât cea cu aluminiu și staniu sau decât nemordansarea [120].

4.4.2 Identificarea metalelor și a altor elemente din țesăturile arheologice de mătase naturală

Pentru identificarea metalelor din țesăturile de mătase naturală s-au folosit metoda fluorescenței de raze X (XRF) și metoda spectroscopiei de raze X cu dispersie în energie (EDAX) [110, 77]. Cercetările experimentale s-au efectuat comparativ, pe probe de mătase naturală prelevate din țesăturile ce au fost prezentate în capitolul 4.1.

4.4.2.1 Experimentări în fluorescență de raze X

Fluorescența de raze X este o metodă nedistructivă de analiză care permite identificarea elementelor constitutive dintr-un sistem prin măsurarea energiilor radiației X caracteristice, emise în urma unei excitații primare cu lungimi de undă cuprinse în domeniul 2×10^{-5} – 2×10^{-4} μm.

Deși înălțimile picurilor din spectrele de fluorescență sunt proporționale cu concentrațiile elementelor prezente, este totuși dificil de stabilit o relație matematică între intensitatea cuantificată și cantitatea elementului prezent. Această relație depinde de o serie de factori cum ar fi grosimea țesăturii, torsiunea firului, structura și relieful suprafeței țesăturii [3]. De aceea metoda XRF este folosită, în mod curent,

ca o metodă nedistructivă, simplă și eficientă pentru determinarea calitativă a agenților anorganici de îngreunare și de mordansare.

Excitarea probelor s-a realizat cu o sursă inelară radioactivă de Am 241, cu raza egală cu 2cm, cu o activitate Λ 30mCi, iar înregistrările s-au efectuat cu un detector SiLi. Analiza radiației X emise s-a realizat cu un analizor multicanal plasat în aer, la o distanță de circa un cm de probă, rezultatele fiind prelucrate pe computer.

Deoarece radiația X de energie joasă, emisă de probă, este puternic absorbită de aer, elementul cu număr atomic cel mai mic care poate fi determinat este Ti ($Z=22$), fără a exista o limită superioară pentru numărul atomic.

Grosimea stratului superficial analizat depinde de numărul atomic al materialului și variază între 20-200 μ m. În cazul mătăsii naturale, adâncimea de pătrundere se poate încadra în valoarea maximă, întrucât mătasea este un material organic ale cărui elemente constitutive au număr atomic mic.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.1. Probele I, II și VI nu conțin elemente detectabile prin fluorescență de raze X sau le conțin sub limita de detecție. Elementele metalice au fost detectate ca elemente minore sau în urmă.

Proba III conține cupru și staniu în proporție de 40:1 și urme de fier și calciu.

Proba IV conține cupru, fier, calciu și urme de staniu, nichel, zinc, aur și argint.

Tabelul 4.1 Analiza prin fluorescență de raze X

Proba	Culoarea	Metale detectate								Analiza semicantitativă
		Cu	Sn	Fe	Ca	Ni	Zn	Au	Ag	
I	Alb	-	-	-	-	-	-	-	-	
II	Ocru-maroniu cald	-	-	-	-	-	-	-	-	
III	roșcat maroniu	+	(+)	(+)	(+)	-	-	-	-	Cu-Sn: 40:1
IV	Ocru-ocru verzui	+	(+)	+	+	(+)	(+)	(+)	(+)	Cu-Sn: 15:1 Cu-Fe: 3:1
V	Ocru-maroniu rece	-	(+)	-	-	-	-	(+)	(+)	Fe-Au: 15:1 Fe-Ag: 10:1
VI	Alb	-	-	-	-	-	-	-	-	

+ elemente prezente în cantități semnificative (>30% din elementele detectabile)

(+) elemente prezente (<30% din elementele detectabile)

— elemente absente

Proba V conține calciu, fier și urme de staniu, aur, argint.

Cantitățile de metale detectate nu sunt concludente pentru a se considera folosirea lor ca materiale de îngreunare pentru mătase. Prezența acestora poate fi datorată mediului arheologic sau compuşilor folosiți la vopsirea și finisarea țesăturilor.

Prezența aurului și argintului, în cazul mostrelor IV și V, poate fi pusă pe seama schimbului ionic de metale din mediul de înhumare care conținea, în

imediată vecinătate a țesăturilor studiate, accesorii metalice și fire de Au și Ag. În acest sens, mostra IV a fost prelevată din zona învecinată nasturilor metalici (din argint aurit) și a broderiei cu fir metalic iar mostra V aparține țesăturii ce conținea inițial fire din argint aurit din care se mai păstrează doar câteva fragmente. Celelalte elemente metalice detectate pot proveni din eventualii agenți de mordansare, din producții utilizați la prelucrarea mătăsii sau din mediul de înhumare. Astfel, în cazul mostrelor III și IV, prelevate din aceeași săpătură, calciul este detectat într-o cantitate mai mare la mostra IV care provine din țesătura situată în imediată vecinătate a corpului. Prin descompunerea cadavrului au fost eliberați și ioni de calciu care, prin schimb ionic, au migrat într-o cantitate mai mare pe țesătura aflată în imediată vecinătate a corpului, sub țesătura mostrei III. În ceea ce privește elementul calciu, cercetările efectuate în momentul deschiderii criptei de la Mirăuți-Suceava au evidențiat prezența, la suprafața conținutului funerar, a unui compus chimic pe bază de calciu, folosit, probabil, ca dezinfectant, în momentul înhumării.

4.4.2.2 Experimentări cu metoda EDAX

Metoda EDAX presupune combinarea tehnicii de microscopie electronică cu baleiaj cu cea de fluorescență de raze X. Este o metodă de analiză asemănătoare principal, cu fluorescența de raze X, față de care diferă, însă, prin câteva elemente.

Prin această metodă, proba de analizat este iradiată cu un fascicul fin de electroni, dar incinta în care se găsește proba este adusă la un vid înalt astfel încât pot fi identificate toate elementele începând cu Na ($Z=11$). Suprafața explorată este legată de mărimea spotului electronic a cărui rază este de ordinul zecilor de microni. Grosimea stratului superficial analizat este identică cu cea din cazul fluorescenței de raze X.

Probele sunt preparate la fel ca pentru microscopia electronică SEM.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Analiza calitativă prin EDAX

Proba	Elemente detectate				
	Si	S	Ca	Fe	Cu
I	(+)	+	(+)		(+)
II	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
III	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
IV	(+)	(+)	+	(+)	(+)
V	+	(+)	(+)	(+)	(+)
VI	(+)	(+)	+	(+)	(+)

+ elemente prezente în cantități semnificative (>30% din elementele detectabile)

(+) elemente prezente (<30% din elementele detectabile)

— elemente absente

Prin metoda EDAX au putut fi identificate și elemente cu număr atomic mai mic decât 22. Între acestea au fost detectate, la toate probele, siliciul și sulful. Prezența acestora în proba martor (albită) și în proba VI (păstrată în condițiile mediului ambiant obisnuit) poate fi datorată fie tratamentelor de prelucrare a mătăsii (ca de exemplu albirea sau alte operații de finisare ce folosesc compuși chimici ce conțin sulf) fie poluanților atmosferici, apei de spălare, etc. În cazul probelor prelevate din săpături (tesături vopsite), aceste elemente pot proveni din mediul arheologic sau din compușii folosiți la vopsirea și finisarea tesăturilor.

În cazul probelor I, II și VI (în care fluorescența de raze X nu a detectat elemente), detectarea prin EDAX a elementelor calciu, cupru, fier indică distribuția neuniformă a acestora pe suprafața tesăturii și/sau prezența într-o cantitate aflată sub limita de detecție a fluorescenței de raze X. Metoda EDAX, ca analiză punctiformă, a surprins prezența elementelor Ca, Cu, Fe care poate fi datorată, în cazul probelor I și VI, contaminării de către mediul exterior iar în cazul probelor arheologice, mediului de înhumare sau compusilor folosiți la vopsirea și finisarea tesăturilor.

În cazul probelor arheologice, neidentificarea prin EDAX a elementelor metalice detectate prin fluorescența de raze X (staniu, nichel, zinc, argint) indică distribuția aleatorie a acestor elemente și implicit absența unui tratament uniform al tesăturilor, pe toată suprafața, în care să fie implicate elementele detectate. Distribuția aleatorie și în cantitate diferită a acestor elemente poate fi datorată atât schimbului ionic de metale ce s-a produs în funcție de compoziția mediului de înhumare și de vecinătatea componentelor metalice cât și faptului că deplasarea ionilor nu s-a realizat în aceeași măsură, ceea ce a determinat ca și concentrația acestor elemente să fie diferită. Elementul aur nu poate fi analizat în acest caz prin EDAX, acesta fiind elementul folosit pentru acoperirea probei și exclus din evaluările cantitative.

Distribuția aleatorie a acestor elemente metalice pe suprafața tesăturilor poate fi și o posibilă explicație a modificărilor neuniforme de culoare apărute în timp, în condițiile de înhumare.

CAPITOLUL 5

CERCETĂRI PRIVIND EVALUAREA STĂRII DE DEGRADARE A MĂTĂSII NATURALE ARHEOLOGICE

5.1 Aspecte generale

Activitatea de conservare a obiectelor textile de patrimoniu își propune ca obiectiv prioritar prevenirea degradării sau depistarea acestora într-un stadiu incipient. Cu cât degradarea va fi identificată mai devreme, cu atât metodele de conservare aplicate pentru păstrarea originalului vor fi mai eficiente.

Degradarea, datorată modificării structurii fizice și/sau chimice, poate să apară în stare latentă sau imediat, ca urmare a unui tratament dur sau a unor condiții improprii de depozitare [138].

Măsura în care se poate aprecia starea de conservare a unui material textil depinde de proprietatea sau de ansamblul proprietăților alese pentru a evalua degradarea. Natura și mărimea degradării indicate de fiecare metodă pot fi total diferite. De aceea, atunci când aprecierea degradării se bazează pe criterii diferite, compararea țesăturilor din acest punct de vedere nu este foarte concludentă.

Estimarea și monitorizarea degradării se realizează de obicei prin:

- evaluarea comportării mecanice;
- caracterizarea grupelor funcționale;
- caracterizarea structurală la nivel morfohistologic și/sau supramolecular;
- teste de solubilitate;
- determinarea masei moleculare [27].

Cercetarea modificărilor degradative suferite de țesăturile de mătase naturală în condițiile mediilor arheologice se poate realiza prin analiza unor caracteristici specifice diferitelor niveluri de organizare a structurii filamentului de mătase naturală.

Cercetările experimentale proprii au fost efectuate comparativ, pe probele prelevate din țesăturile de mătase naturală, prezentate în capitolul 4.1.

Analiza degradării s-a realizat prin microscopie, cromatografie, spectroscopie RMN, IR, și UV vizibil, difracție de raze X, determinări vâscozimetrice de masă moleculară, termogravimetrie [14, 15, 27].

5.2 Analiza prin metode microscopice a filamentului de mătase naturală arheologică

Un rol deosebit de important în caracterizarea morfologică a fibrelor textile îl au metodele microscopice care, prin extinderea examinării vizuale directe, furnizează informații, de natură descriptivă și calitativă, deosebit de utile pentru înțelegerea transformărilor suferite, în timp, de materialul textil [91].

5.2.1 Studii de microscopie electronică privind caracterizarea zonelor de rupere a filamentului de mătase naturală arheologică

Modificările care apar în structura fizico- chimică a fibrelor textile vechi sunt atribuite de obicei tratamentului și condițiilor de păstrare, efectele cele mai semnificative ale îmbătrânirii fiind cele care implică modificări ale proprietăților mecanice cum sunt rezistența, alungirea, elasticitatea. De aceea analiza acestor proprietăți (printre care și comportarea la rupere) poate furniza informații privind modificările structurale suferite de fibrele respective [130, 133].

Microscopia electronică cu baleiaj a fost utilizată pentru caracterizarea morfologică a zonelor de rupere ale filamentelor de mătase naturală din structura țesăturilor alese pentru experimentări (proba martor și probele arheologice). Eșantioanele prelevate au fost rupte printr-o tensionare uniaxială și cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj, a fost studiată fractura filamentelor de mătase înainte și după „ștergerea” îmbătrânirii fizice.

5.2.1.1 Considerații generale despre ruperea polimerilor

După modul în care e regăsită la nivelul structurii intime a materialului implicat, ruperea poate fi clasificată în rupere fragilă și ductilă (figura 5.1) [134]. Aceste tipuri de rupere determină atât aspecte diferite ale suprafețelor de rupere cât și valori diferite ale gradului de deformare plastică a materialului în timpul procesului de rupere.

- ruperea fragilă are loc după o direcție aproximativ perpendiculară pe cea a tensiunii aplicate și este determinată de distrugerea legăturilor dintre atomii situați între două plane adiacente, perpendiculare pe direcția tensiunii. Ruperea fragilă se desfășoară după o suprafață relativ plană și are loc la o alungire mică. În acest caz, deformarea macromoleculelor rigide care precede ruperea are loc, în principal, prin întinderea legăturilor interatomice individuale și prin modificarea unghiurilor de valență.

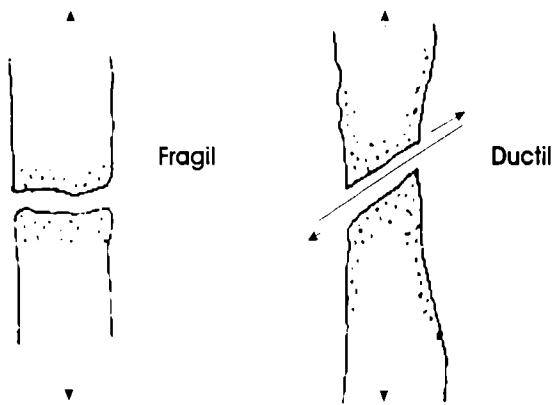


Fig. 5.1 *Moduri de rupere*

- ruperea ductilă se datorează tensiunilor tangențiale și constă în alunecarea a două plane adiacente. În cazul ruperii ductile, ruperea survine după o alungire mare iar fractura are forma clasicului con de rupere. În acest caz, macromoleculele flexibile, ca răspuns la efortul aplicat, se descolăcesc și alunecă cu ușurință unele față de altele. Majoritatea materialelor ductile ajung la rupere printr-un proces de germinare, creștere și coalescență a microcavităților, rezultând în final o fractură tip con-cupă.

Clasificarea ruperii în fragilă și ductilă nu trebuie privită în mod exhaustiv deoarece, de cele mai multe ori, ruperea poartă amprenta ambelor modalități. De asemenea, la același material se poate întâlni fie o rupere ductilă fie o rupere fragilă, în funcție de condițiile de mediu (temperatură, umiditate). Și viteza de aplicare a sarcinii exterioare poate influența caracterul ruperii (ductil sau fragil). Vitezele mici de solicitare vor permite macromoleculelor să răspundă flexibil și să evidențieze o rezistență mai mică, în timp ce vitezele ridicate vor determina manifestarea unor proprietăți de rigiditate și duritate. Acestor modalități diferite de rupere (produse prin fenomene de rupere ce diferă între ele) le corespund suprafețe de rupere separate, care se pot suprapune sau întrepătrunde [134, 148].

Ruperea survine în urma unui mecanism particular de concentrare a efortului pe volume mici ce conțin un defect, care se finalizează cu dezvoltarea unor tensiuni critice în material, comparabile cu energia de legătură. Defectele structurale și fisurile care există în polimer inițiază ruperea, care se propagă pe o traiectorie de minimă rezistență, de-a lungul căreia există neomogenități, goluri, incluziuni, impurități [148].

5.2.1.2 Cercetări privind comportarea la rupere a filamentului de mătase naturală

5.2.1.2.1 Aspecte generale

Utilizând microscopia electronică cu balciaj, cercetătorul american Hearle a clasificat ruperea fibrei, în funcție de detaliile morfologice ale fracturii, în 10 tipuri (figura 5.2) [20]:

Tipul 1 prezintă o suprafață de rupere netedă și apare ca rezultat al propagării fisurii fragile de-a lungul unui singur plan de rupere, perpendicular pe axa fibrei. Acest tip de rupere se manifestă la fibrele care au o structură omogenă.

Tipul 2 are o suprafață de rupere striată, generată de o microfisură în forma literei V, și se produce prin propagarea ductilă, controlată a fisurii.

Tipul 3 are zona de rupere sub formă de ciupercă, datorită procentului mare de deformare plastică. Acest tip de fractură se formează la viteze mari de alungire, caz în care cantitatea de căldură produsă este suficientă pentru a înmuia materialul care este apoi aplatizat, sub forma unei ciuperci, prin retragerea ce are loc după rupere. Acest tip de rupere a fost observat doar la filamentele de nylon fracturate în condiții similare.

La polimerii liniari sau ramificați, proprietățile mecanice (în special rezistența la tracțiune, alungirea la rupere) diferă în funcție de modul în care efortul se concentrează asupra lanțului macromolecular. Când solicitarea la întindere a polimerului orientat are loc pe direcția de orientare a lanțurilor macromoleculare, rezistența la tracțiune, determinată în acest caz de legăturile chimice puternice din catena principală, are valori mari. Din contra, solicitând polimerul pe direcție perpendiculară față de orientarea macromoleculelor, rezistența la tracțiune, determinată acum de legăturile fizice care se manifestă între macromolecule, va avea valori inferioare.

Tipul 4 este inițiat de prezenta fisurilor longitudinale care, în cele din urmă, traversează fibra în condițiile în care sunt induse tensiuni mecanice pe suprafața planului longitudinal. Acest tip de ruptură apare, în special, la fibrele care prezintă orientare axială foarte înaltă și valori mici ale forțelor de atracție intercatenare. Aceste fibre rezistă la eforturi paralele cu axa lor, dar sunt sensibile la cele aplicate în oricare altă direcție nonaxială.

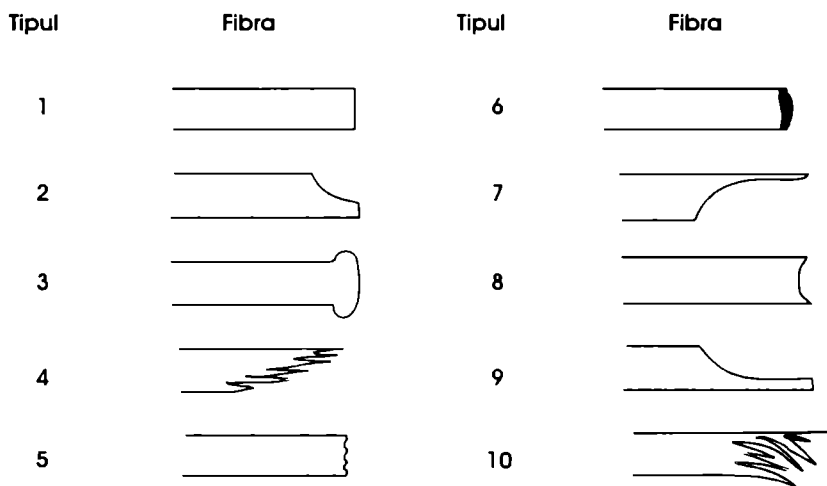


Figura 5.2 Reprezentarea grafică a tipurilor de fracturi propuse de Hearle

Tipul 5 este caracterizat printr-o suprafață de rupere cu aspect rugos, definită prin grupări de unități morfologice și apare la structurile caracterizate printr-o pierdere moderată a coeziunii între fibrile și alte unități structurale supramoleculare.

Tipul 6 prezintă o suprafață de rupere definită de unități morfologice independente și este specific structurilor caracterizate printr-o pierdere majoră a coeziunii dintre unitățile morfologice care, fiind legate atât de slab, se rup independent. Acest tip de fractură a fost constatat de cercetătorul american Breese nu atât la filamentele vechi de mătase naturală cât mai ales la fibrele de bumbac ude, în care legăturile de hidrogen, responsabile de atracția interfibrilară, au fost rupte prin udare.

Tipul 7 se dezvoltă dintr-o fisură de suprafață și are forma unei fracturi axiale lungi care prezintă o „coadă” la unul dintre capetele rupte, desprinsă de la celălalt capăt.

Tipul 8 apare în special în structurile supuse efortului de îndoiri repetate, care, în cele din urmă, se fracturează, ruptura finală având formă unghiulară.

Tipul 9 este datorat abraziunii care uzează suprafața fibrei determinând, în final, ruperea acesteia.

Tipul 10 este inițiat de fisuri multiple formate de-a lungul fibrei și prezintă o fractură cu aspect franjurat. Apare în principal la fibrele care au fost supuse unei rotații biaxiale.

Cercetătorul american Breese și colaboratorii au completat aceste 10 tipuri cu un al 11-lea tip de rupere ce a rezultat din prezența unui gol intern mare [20].

Cercetările efectuate prin microscopia electronică cu baleiaj asupra rupei filamentului de mătase naturală nedegradată au evidențiat ca predominantă fractura de tip 7. În acest caz ruperea este inițiată, în principal, de defectele de suprafață ale filamentelor, observându-se, însă, în același timp și fracturi de tip 2, 5, 11.

5.2.1.2.2 Ruperea filamentului de mătase naturală îmbătrânită accelerat

În cazul țesăturilor de mătase naturală îmbătrânită *sub acțiunea căldurii*, s-a constatat predominarea fracturilor de tipul 5, datorată degradării legăturilor interfibrilare, înregistrându-se și o creștere a frecvenței fracturilor de tipul 1. Această creștere pare, la prima vedere, să nu aibă o motivație reală deoarece fibroina mătăsii, având o morfologie fibrilară, este din punct de vedere structural heterogenă la nivel supramolecular. De aceea planurile transversale de fracturare a filamentelor de mătase naturală ar fi normal să urmeze liniile structurii fibrilare și nu o singură linie de fisură. Totuși, o degradare avansată ar putea avea ca rezultat o diminuare a integrității fizice a structurii morfologice care este suficientă pentru a omogeniza structura filamentului, astfel încât să apară rupei fragile de tipul 1. Creșterea fragilității în timpul îmbătrânirii sub acțiunea căldurii dovedește faptul că degradarea suferită de mătasea naturală, în aceste condiții, este destul de mare [19, 20, 151].

În cazul filamentelor de mătase naturală îmbătrânite *prin expunere la lumina*, s-a observat o creștere a numărului fracturilor de tipul 7, inițiate de fisurile superficiale. Această constatare sugerează faptul că absorbția luminii produce multe alte defecte de suprafață sau mărește defectele deja prezente în filamentele de mătase încât acestea au acum un rol dominant în mecanismul rupei. Acest lucru era de presupus deoarece absorbția de lumină are loc, în principal, la suprafața filamentului, inițiind sau accelerând procesele degradative din această zonă [19, 20, 151].

5.2.1.2.3 Ruperea filamentului de mătase naturală arheologică

Suprafețele de rupere ale filamentelor de mătase naturală arheologică au fost definite în funcție de sistemul lui Hearle și Breese privitor la morfologia fracturii fibrelor, majoritatea capetelor fracturate și analizate regăsindu-se în acest sistem.

Probele de mătase arheologică au evidențiat, în comparație cu cele îmbătrânite accelerat, o diversitate mare de fracturi, aproximativ 70 % din fracturile eșantioanelor studiate fiind produse prin combinarea a cel puțin două tipuri de rupere. O posibilă explicație ar fi complexitatea procesului de îmbătrânire, suferit în timp de textilele arheologice, comparativ cu simpla expunere a textilelor de mătase naturală, la lumină sau căldură, în laborator, în timpul îmbătrânirii accelerate.

Țesăturile arheologice rupte înaintea „stergerii” îmbătrânirii fizice au prezentat ca predominante ruperile de tipul 1. Astfel, în cazul mostrelor II, III și IV, 80% din ruperi sunt de tip fragil sau predominant fragil, constatându-se și fracturi de tip 5, 7 și 11 (figurile 5.5, 5.6). Fragilitatea excesivă a acestor țesături a fost pusă în evidență, de asemenea, atât organoleptic cât și prin microscopie optică.

Țesăturile arheologice rupte după „stergerea” îmbătrânirii fizice au prezentat o creștere a numărului de ruperi ductile, tipurile dominante de fractură care au apărut, separat sau în combinație, au fost 5, 8, 11 și 7.

Scăderea numărului de ruperi fragile de tipul 1 după „stergerea” îmbătrânirii fizice, dovedește faptul că, cel puțin într-o anumită măsură, fragilitatea mătăsii naturale arheologice este datorată îmbătrânirii fizice care a determinat un anumit grad de omogenizare a structurii.

Prezența fracturilor de tipul 8, caracteristice structurilor supuse efortului de îndoiri repetate, se explică prin faptul că studiul privind comportarea la rupere s-a efectuat pe mostre de țesături și nu pe filamente individuale. Întrepătrunderea firelor în țesătură a determinat îndoirea filamentelor în structura firului, producând astfel o tensionare suplimentară prin forfecare și nu doar o tensionare uniaxială propriu-zisă a filamentelor.

Fracturile de tipul 5 (figurile 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11) și tipul 8 (figurile 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16), definite prin formațiuni fibrilare cu diferite grade de individualizare, indică faptul că filamentele arheologice sunt caracterizate printr-o pierdere moderată a coeziunii interfibrilare.

Imaginile microscopice ale suprafețelor filamentelor arheologice evidențiază goluri și cratere de mărimi și forme diferite, distribuite aleatoriu (figurile 5.3, 5.4, 5.22). Aceste modificări ale caracteristicilor de suprafață au constituit factori de instabilitate în timpul tensionării filamentelor de mătase naturală arheologică, determinând apariția fracturilor de tipul 7.

Semnalaarea fracturilor de tipul 11 confirmă rezultatele obținute de Breese și de colaboratori, referitoare la existența golului intern mare.

Prezența, în proporție mai mică, a fracturilor de tipul 2 (figurile 5.24, 5.25), în care propagarea frontului de rupere are loc pe direcția liniilor structurii fibrilare, indică faptul că cel puțin o parte dintre aceste filamente se caracterizează și prin ductilitate.

Absența fracturilor de tipul 4 a fost anticipată, având în vedere faptul că orientarea fibrilară a fibroinei este moderată și că polimerii fibroinei formează un număr mare de legături de hidrogen intermoleculare.



Figura 5.3 Aspectul suprafeței filamentelor din proba II vizualizat prin microscopie electronică cu baleiaj ($\times 3000$).

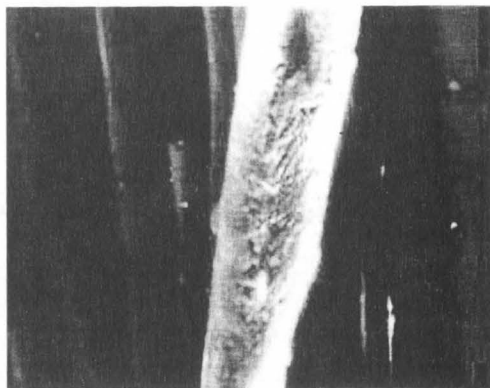


Figura 5.4 Aspectul suprafeței filamentului din proba II vizualizat prin microscopie electronică cu baleiaj ($\times 3000$).

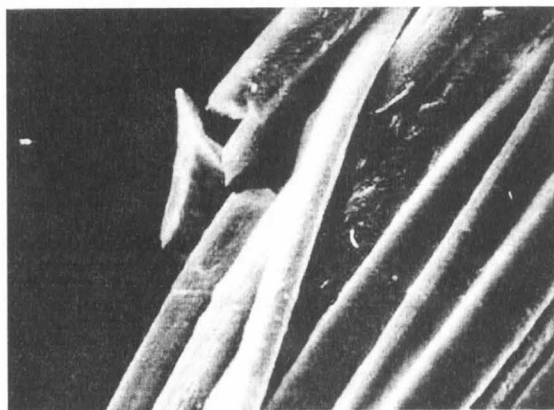


Figura 5.5 Aspectul zonei de rupere (tip I) a filamentelor din proba IV ($\times 1200$).

Cercetarea efectuată pe filamente arheologice a evidențiat prezența unui tip nou de rupere (figurile 5.26, 5.27, 5.28), asemănător cu ruperea prin exfoliere. Acesta se formează atunci când densitatea microcavităților devine destul de mare pentru a produce o anumită instabilitate. Microcavitățile germinează într-o bandă de alunecare produsă de deformarea plastică și, prin coalescența microcavităților în benzile de alunecare, se ajunge rapid la rupere. Prezența acestui tip de rupere atestă existența în structura filamentelor de mătase naturală arheologică a unor suprafețe cu coeziune slabă, de-a lungul cărora este posibilă alunecarea elementelor structurii supramoleculare, detașate sub acțiunea forțelor exterioare.

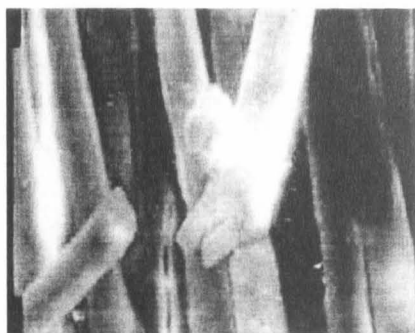


Figura 5.6 Aspectul zonei de rupere (tip 1) a filamentelor din proba II ($\times 1920$).

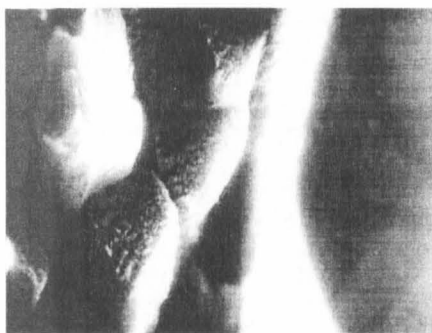


Figura 5.7 Aspectul zonei de rupere (tip 5) a filamentelor din proba III ($\times 4800$).



Figura 5.8 Aspectul zonei de rupere (tip 5) a unui filament din proba V ($\times 4800$).



Figura 5.9 Aspectul zonei de rupere (tip 5) a unui filament din proba V ($\times 4800$).



Figura 5.10 Aspectul zonei de rupere (tip 5) a unui filament din proba V ($\times 4800$).

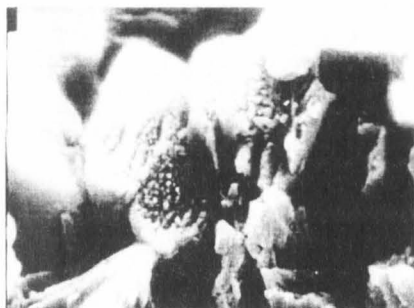


Figura 5.11 Aspectul zonei de rupere (tip 5) a filamentelor din proba III ($\times 6000$).



Figura 5.12 Aspectul zonei de rupere (tip 8) a unui filament din proba II ($\times 3000$)



Figura 5.13 Aspectul zonei de rupere (tip 8) a unui filament din proba IV ($\times 3000$).



Figura 5.14 Aspectul zonei de rupere (tip 8) a unui filament din proba II ($\times 4500$).



Figura 5.15 Aspectul zonei de rupere (tip 8) a unui filament din proba II ($\times 4500$).



Figura 5.16 Aspectul zonei de rupere (tip 8) a unui filament din proba II ($\times 4500$).



Figura 5.17 Aspectul zonei de rupere (tip 11) a unui filament din proba III ($\times 3000$).



Figura 5.18 Aspectul zonei de rupere (tip 11) a unui filament din proba V ($\times 4800$)



Figura 5.19 Aspectul zonei de rupere (tip 11) a unui filament din proba IV ($\times 3000$).



Figura 5.20 Aspectul zonei de rupere (tip 11) a unui filament din proba II ($\times 3000$).

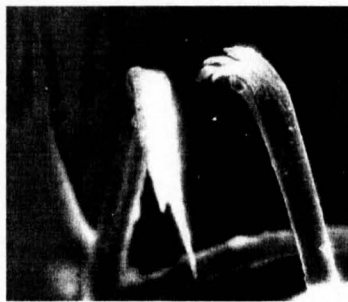


Figura 5.21 Aspectul zonei de rupere (tip 7) a unor filamente din proba II ($\times 1200$).



Figura 5.22 Aspectul zonei de rupere (tip 7) a unui filament din proba II ($\times 3000$).



Figura 5.23 Aspectul zonei de rupere (tip 7) a unui filament din proba III ($\times 3000$).

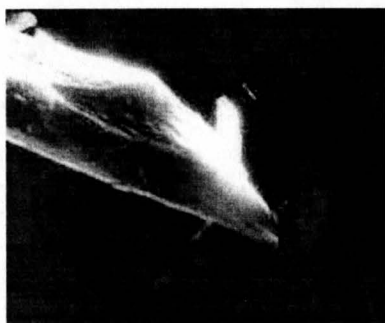


Figura 5.24 Aspectul zonei de rupere (tip 2) a unui filament din proba II ($\times 3000$)



Figura 5.25 Aspectul zonei de rupere (tip 2) a unui filament din proba V ($\times 3000$).



Figura 5.26 Aspectul zonei de rupere (tip 12) a unui filament din proba II ($\times 3000$).

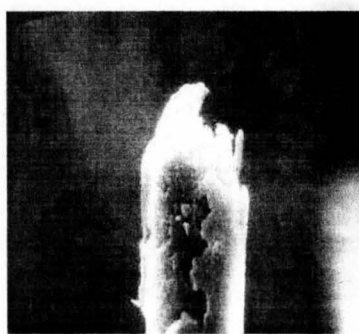


Figura 5.27 Aspectul zonei de rupere (tip 12) a unui filament din proba II ($\times 3000$).



Figura 5.28 Aspectul zonei de rupere (tip 12) a unui filament din proba II ($\times 3000$).

5.2.2 Caracterizarea microscopică a modificărilor structurale ale filamentului de mătase naturală în condițiile mediilor arheologice

5.2.2.1 Aspecte generale

Evidențierea modificărilor structurale ale filamentelor de mătase naturală arheologică se poate realiza prin analiza microscopică comparativă a probelor arheologice și a unei probei martor, nedegradate.

Prin analiza microscopică optică a aspectului longitudinal și a secțiunilor transversale ale fibrelor textile se pot studia o serie de caracteristici (formă, particularități de suprafață, aspecte ale structurii morfologice) care oferă informații privind structura, calitatea și implicit degradarea acestora.

Microscopia electronică este utilizată pentru investigarea structurii fine a fibrelor și a modificărilor induse în urma tratamentelor sau a degradării. Microscopul electronic cu baleiaj permite analiza caracteristicilor de suprafață ale materialelor textile care, de cele mai multe ori, sunt legate de structura internă și de modificările acesteia, de caracteristicile fizico-chimice și mecanice. Microscopul electronic prin transmisie, prin cercetarea secțiunilor transversale, permite vizualizarea unor detalii ale microstructurii fibrelor, cum ar fi prezența porilor și a golurilor, mărimea, forma și distribuția acestora.

Examinarea microscopică a unui fir de mătase nedegomată evidențiază un aspect longitudinal cu o suprafață neregulată, cu pliuri și falduri, și o secțiune transversală în care se poate observa asocierea celor două filamente de fibroină, reunite prin sericină. După degomare, cele două filamente devin independente. Aspectul longitudinal este cilindric, cu o suprafață netedă și uniformă iar secțiunea transversală este trilobată [1, 3, 125]. Prin degomare mătasea devine cea mai lucioasă dintre toate fibrele textile naturale. Degomarea nu urmărește întotdeauna îndepărtarea totală a sericinei. Gradul de eliminare a sericinei variază în funcție de metoda folosită și de calitatea mătăsii [252]. De exemplu, pentru obținerea mătăsii suple, sericina se îndepărtează într-un procent de 8-12%, care asigură dispariția asprimii și rigidității firului, acesta devenind suplu și cu un tuseu mai plăcut.

5.2.2.2 Studii de microscopie optică

Examinarea cu ajutorul microscopului optic a aspectului longitudinal al unui filament nedegradat evidențiază o formă cilindrică, cu ușoare striatii longitudinale, specifice structurii fibrilare a mătăsii (figura 5.29a). În cazul filamentelor de mătase naturală prelevată din săpături arheologice, imaginile microscopice ale aspectului longitudinal arată o ușoară aplatizare a formei cilindrice și o anumită defibrilare ce poate fi pusă pe seama micșorării coeziunii interfibrilare, evidențiată și de studiile privind comportarea la rupere a filamentului de mătase naturală (figura 5.29b).

Cercetarea prin microscopie optică a secțiunilor transversale ale firelor multifilamentare din proba nedegradată evidențiază un anumit grad de compactitate a

filamentelor în structura firului (figura 5.30). Filamentele au secțiunea de formă triunghiulară, cu colțurile ușor rotunjite, iar conturul secțiunii este uniform, indicând o suprafață netedă care determină de altfel luciul caracteristic mătăsii degomate (figura 5.32).

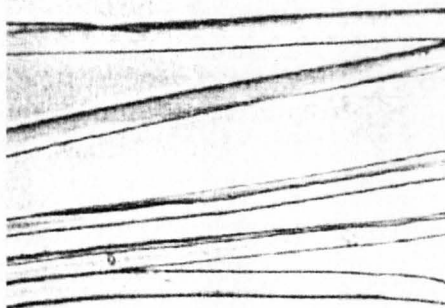


Figura 5.29a. Aspectul longitudinal al filamentelor de mătase nedegradată ($\times 350$).

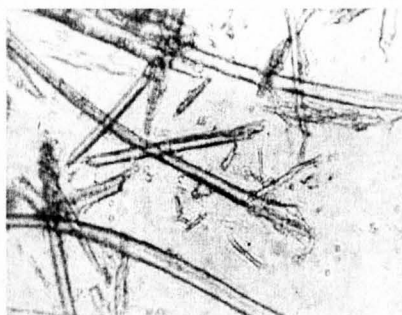


Figura 5.29b. Aspectul longitudinal al filamentelor de mătase din proba III ($\times 271$).

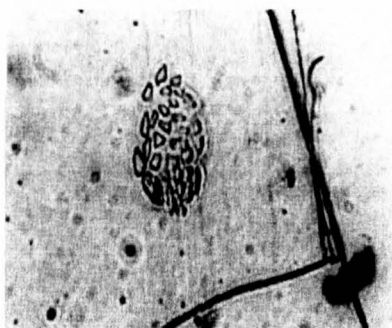


Figura 5.30 Secțiunea transversală a firului de mătase din proba I ($\times 213$).

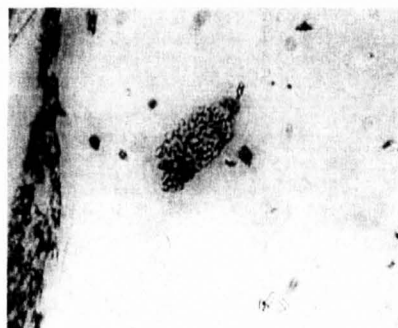


Figura 5.31 Secțiunea transversală a firului de mătase din proba IV ($\times 122$).



Figura 5.32 Secțiunea transversală a firului de mătase din proba I ($\times 812$).



Figura 5.33 Secțiunea transversală a firului de mătase din proba IV ($\times 541$).

Secțiunile transversale ale firelor multifilamentare din țesăturile arheologice evidențiază aplatizarea accentuată a firului, însoțită de o compactizare a distribuției filamentelor în structura firului (figura 5.31). În cazul secțiunilor transversale ale filamentelor, se observă modificarea accentuată a formei trilobate și prezența neuniformităților de contur (figura 5.33), aspecte ce demonstrează faptul că suprafața filamentului și-a pierdut netezimea specifică. Aceste modificări ale caracteristicilor de suprafață ale filamentelor de mătase arheologică explică diminuarea luciului. Denivelările și neregularitățile superficiale, formate ca urmare a degradărilor suferite în timp, determină reflexia difuză a luminii, caz în care ochiul omenesc percepe aspectul de suprafață mată și implicit diminuarea luciului.

De asemenea, ca o consecință a modului diferit de reflexie a luminii, aspectul secțiunii transversale a filamentelor din proba nedegradată este diferit de cel al filamentelor arheologice (lucios respectiv mat) (figura 5.32, 5.33). O posibilă explicație ar fi aceea a diminuării coeziunii interfibrilare a filamentelor arheologice. Structura compactă a filamentelor din proba martor determină o secțiune transversală netedă, care va produce fenomenul de reflexie regulată a luminii, perceperea ochiului fiind aceea a unei secțiuni lucioase. În cazul filamentelor arheologice, diminuarea coeziunii interfibrilare determină o secțiune transversală în care sunt individualizate microfibrile sau alte unități fibrilare, care vor produce reflexia difuză a luminii, ochiul percepend în acest caz o secțiune mată.

5.2.2. Studii de microscopie electronică

Modificările survenite în morfologia suprafeței filamentelor arheologice, semnalate de secțiunile transversale cercetate prin microscopie optică, au fost evidențiate și de aspectele suprafeței filamentelor, studiate la microscopul electronic cu baleiaj (figurile 5.3, 5.4, 5.22, 5.34, 5.35). Se remarcă apariția unor microcavități de forme și dimensiuni diferite, distribuite aleatoriu. Prezența acestora pe suprafața filamentelor determină

diminuarea luciului caracteristic mătăsii constituind, de asemenea, și un factor de instabilitate în timpul solicitărilor mecanice, prin concentrarea eforturilor și inițierea fisurilor.



Figura 5.34 *Aspectul suprafeței filamentelor de mătase din proba III* ($\times 3000$).

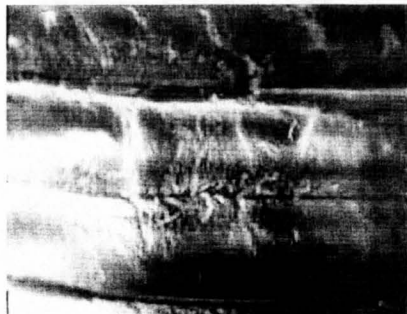


Figura 5.35 *Aspectul suprafeței filamentelor de mătase din proba V,* ($\times 3000$).

Cercetarea secțiunilor transversale ale probei martor, efectuată cu ajutorul microscopului electronic prin transmisie, evidențiază suprafața netedă și uniformă și structura compactă a filamentelor (figura 5.36).

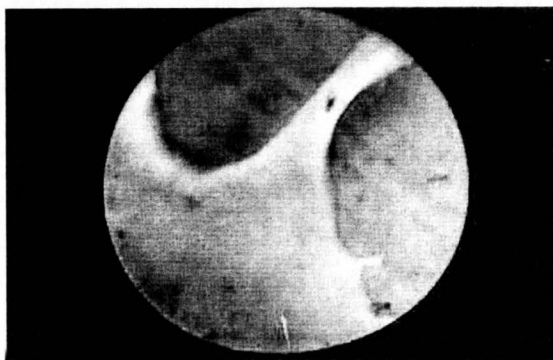


Figura 5.36 *Secțiunile transversale ale unor filamente de mătase din proba I* ($\times 4200$).

În cazul probelor arheologice, imaginile electronomicroscopice confirmă deformarea secțiunii și modificarea caracteristicilor de suprafață ale filamentelor. În plus, sunt evidențiate unele modificări ale structurii interne, prin apariția unor fisuri, pori și goluri interioare, semnalate și de alte studii de specialitate (figurile 5.37, 5.38).

Aceste transformări structurale explică modificarea unor proprietăți fizico-mecanice ale țesăturilor arheologice (diminuarea rezistenței și alungirii la rupere, a elasticității și mărirea higroscopicității).



Figura 5.37 *Secțiunile transversale ale unor filamente de mătase din proba III ($\times 4200$).*



Figura 5.38 *Secțiunile transversale ale unor filamente de mătase din proba IV ($\times 4200$).*

Secțiunile probelor colorate cu tetraoxid de osmiu evidențiază și apariția unor neomogenități structurale, ca urmare a degradărilor suferite, în timp, de filamentele arheologice (figurile 5.39, 5.40, 5.41).



Figura 5.39 *Secțiunile transversale ale unor filamente de mătase din proba III ($\times 4200$).*



Figura 5.40 *Secțiunile transversale ale unor filamente de mătase din proba III ($\times 4200$).*



Figura 5.41 *Secțiunile transversale ale unor filamente de mătase din proba IV ($\times 4200$).*

5.3 Analiza fizico-chimică a filamentului de mătase naturală

Analiza fizico-chimică a textilelor de patrimoniu constituie un sprijin deosebit în activitatea de conservare și restaurare, asigurând desfășurarea pe baze științifice a etapelor de lucru atât prin evaluarea stării de conservare a obiectului textil cât și prin posibilitatea monitorizării degradărilor în timpul tratamentelor și apoi în depozit sau în expoziție [131].

Caracterizarea complexă a unui material textil presupune corelarea rezultatelor obținute prin folosirea mai multor metode care urmăresc cercetarea materialului la toate nivelurile de organizare (molecular, macromolecular, supramolecular).

În cazul textilelor arheologice, pentru identificarea modificărilor suferite, în timp, în condițiile mediilor de înhumare, probele de mătase prelevate (prezentate în capitolul 4.1) au fost analizate prin diverse metode, după cum urmează:

- Analiza compoziției în aminoacizi;
- Determinări vâscozimetrice de masă moleculară;
- Teste de solubilitate;
- Difracție de raze X;
- Analiza termogravimetrică;
- Spectroscopie RMN, IR și UV-vizibil.

Datele obținute pentru probele arheologice au fost analizate prin comparație cu cele ale probei martor, nedegradate.

5.3.1 Analiza compoziției în aminoacizi

Compoziția în aminoacizi reprezintă un parametru fundamental pentru caracterizarea unei proteine [88]. Fibroina din mătase are o compoziție binecunoscută și s-a demonstrat faptul că variații ale procentajului aminoacizilor constituenți pot fi datorate acțiunii unor anumiți agenți de deteriorare.

Compoziția în aminoacizi a probelor studiate a fost determinată utilizând un analizor de aminoacizi T399, care folosește tehnica cromatografiei prin schimb ionic.

Proba, de câteva micrograme, a fost hidrolizată în acid clorhidric 6N la temperatura de 120°C, timp de 20 ore, în fiole închise în vid [8]. Separarea aminoacizilor primari s-a realizat pe coloana cromatografică cu schimbători de ioni, prin antrenarea probei hidrolizate de către soluțiile tampon. Succesiunea în care aminoacizii au fost eluați de pe coloană s-a desfășurat în funcție de afinitatea specifică față de schimbătorii de ioni.

După separarea aminoacizilor primari, detectarea acestora s-a realizat în prezența ninhidrinei, prin reacția de culoare specifică, ușor de măsurat spectroscopic [23]. S-au înregistrat, sub forma cromatogramelor, picurile corespunzătoare absorbantei fiecărui aminoacid din amestecul de analizat, ariile acestora fiind direct proporționale cu concentrația aminoacidului respectiv (figurile 5.43, 5.44, 5.45, 5.46, 5.47, 5.48).

Folosind un amestec etalon de aminoacizi, în condiții constante de eluție, s-au determinat timpii de retenție proprii fiecărui component (figura 5.42). Pe baza lor, conform

metodologiei specifice de calcul, s-au determinat procentajele unor aminoacizi din amestecul analizat, prezentate în tabelul 5.1, comparativ cu valorile minime și maxime raportate în literatura de specialitate [69]. Unul dintre aminoacizii caracteristici mătăsii - triptofanul - nu este analizabil prin metoda descrisă a hidrolizei acide (e necesar să se recurgă la o hidroliză alcalină sau la o altă reacție de culoare măsurabilă spectrofotometric).

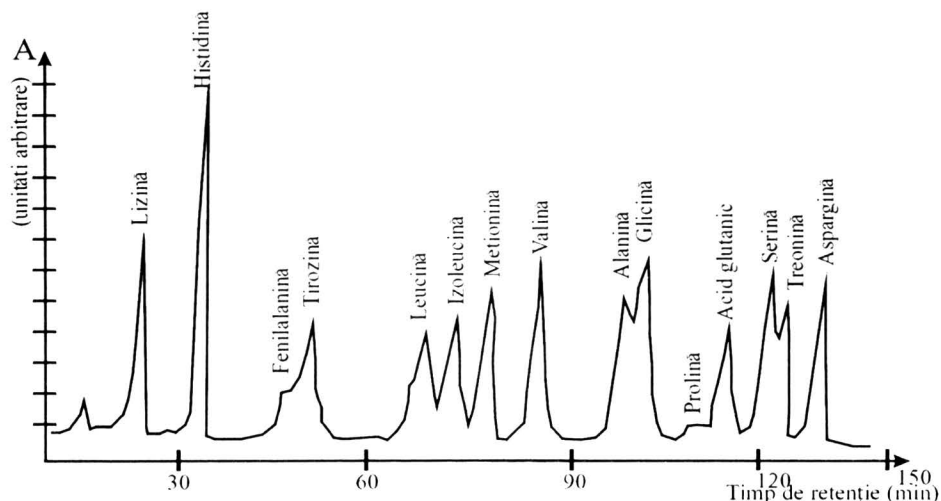


Figura 5.42 Cromatograma amestecului de etalonare

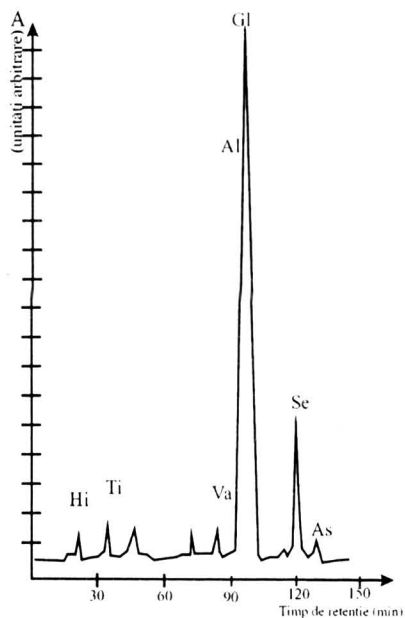


Figura 5.43. Cromatograma probei I

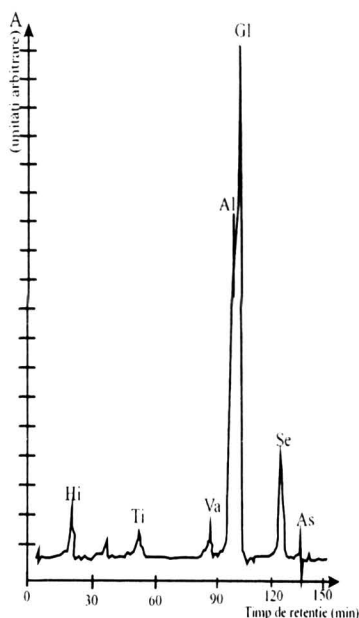


Figura 5.44. Cromatograma probei II

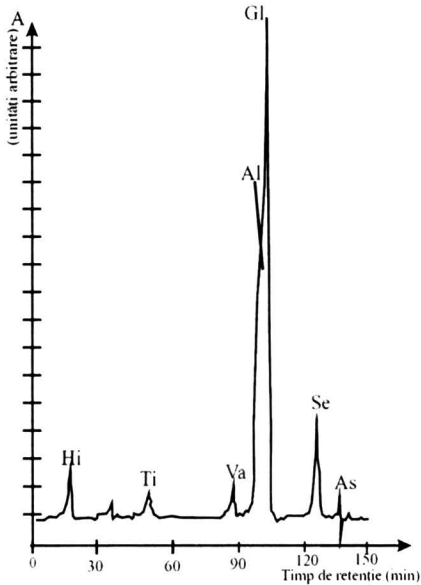


Figura 5.45. Cromatograma probei III

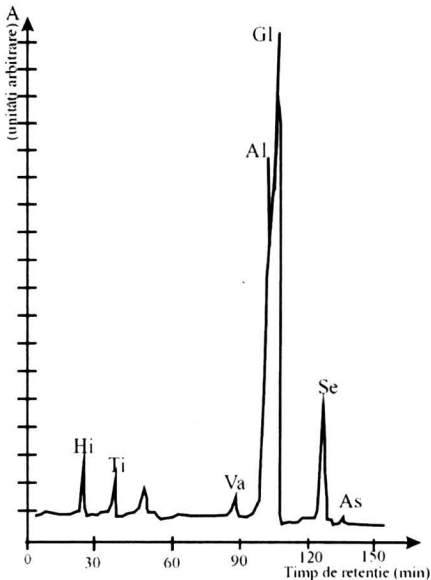


Figura 5.46. Cromatograma probei IV

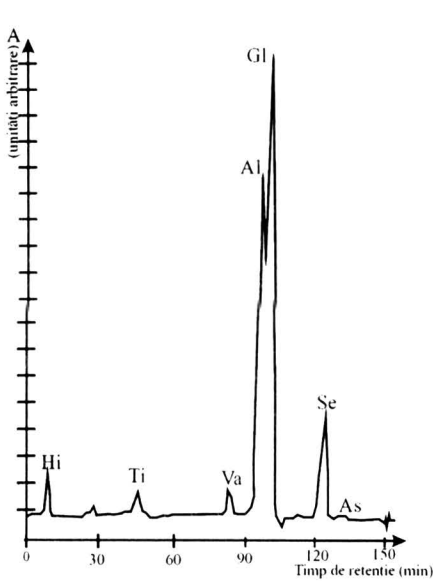


Figura 5.47. Cromatograma probei V

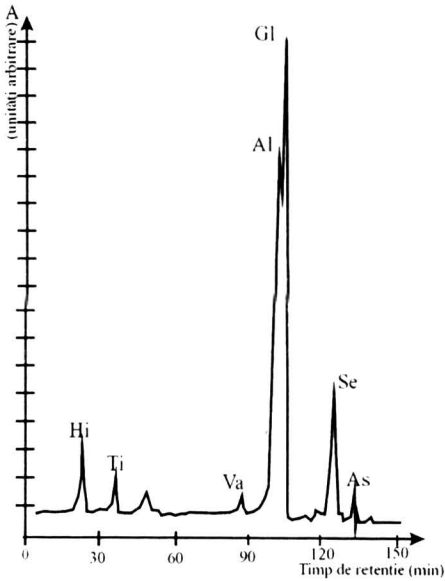


Figura 5.48. Cromatograma probei VI

Nr. crt.	Denumirea probei	Asparagină	Treonină	Serină	Ac. Glutamic	Prolină	Glicină	Alanină	Cistină	Valină	Metionină	Izoleucină	Leucină	Tirozină	Fenilalanină	Histidină	Lizină
1.	Proba I	1,37	0,61	12,18	0,68	0,45	41,85	25,55	-	3,2	-	0,78	0,46	9,38	0,66	2,01	0,32
2.	Proba II	1,33	0	11,97	0,84	0,45	38,17	22,8	-	3,46	-	0,53	0,32	7,22	1,37	1,67	0,29
3.	Proba III	1,02	-	11,77	0,57	0,42	37,6	22,95	-	3,7	-	0,49	0,3	6,67	0,45	1,86	0,32
4.	Proba IV	0,96	-	10,75	0,67	0,43	37,45	23,05	-	2,98	-	0,45	0,51	6,45	0,54	1,91	0,35
5.	Proba V	1,17	0,11	13	0,37	0,34	41,21	23,7	-	3,48	-	0,27	0,12	9,3	0,69	2,67	0,32
6.	Proba VI	1,05	0,6	11,8	0,58	0,35	40,15	23,87	-	3,02	-	0,42	0,3	7,67	0,32	1,91	0,27
Valori minime			0,76	9,29	0,75	0,26	36,80	22,20		1,89		0,53	0,47	4,73	0,27	0,20	0,2
Valori maxime			1,60	16,20	2,20	1	47,20	33,5		3,20		1,10	9,50	12,90	3,40	0,80	0,9

Tabelul 5.1 Conținutul în acizi aminici, g%/g fibră

Datele prezentate în tabel evidențiază faptul că, în limitele erorilor experimentale, conținutul în aminoacizi este similar pentru toate probele, arheologice și martor. Acest conținut nu diferă semnificativ de cel indicat în diverse referințe bibliografice. Excepție face aminoacidul treonină care nu este detectat în cazul probelor II, III și IV sau este în cantitate mai mică în cazul probei V.

Următorii șapte aminoacizi au conținuturi mai mari de 1%: glicina, alanina, serina, tirozina, valina, histidina și asparagina. Suma conținuturilor acestor aminoacizi depășește 95%. În tabelul 5.2 se prezintă codificarea aminoacizilor respectivi și structura chimică pentru grupele R_i caracteristice aminoacizilor primari.

Având în vedere principiul metodei de analiză (descompunerea probei în aminoacizii constituenți și apoi determinarea cromatografică a ponderii acestora) precum și constatarea că, pentru toate probele luate în studiu, conținutul în aminoacizi este asemănător, rezultă că probele arheologice nu au suferit transformări chimice care să le modifice semnificativ compoziția inițială.

Tabelul 5.2 Aminoacizii cu pondere gravimetrică mai mare de 1%, notații și formula radicalului R_i

Amino-acidul	Glicina	Alanina	Serina	Tirosina	Valina	Histidina	Aspargina
Notația	Gl	Al	Se	Ti	Va	Hi	As
Ponderea (%)	37-42	23-26	11-13	6,5-9,3	3-3,7	1,7-2,7	0,95-1,37
R_i	H	CH ₃	CH ₂ OH	CH ₂ C ₆ H ₄ OH	CH(CH ₃) ₂	$\text{CH}_2\text{--}\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{=N} \\ \text{=N} \end{array} \text{NH}$	CH ₂ CONH ₂

5.3.2 Teste de solubilitate

Determinarea solubilității mătăsii naturale în diferiți reactivi este o metodă practică, frecvent aplicată pentru punerea în evidență a degradării.

Testul de solubilitate aplicat, în acest caz, a folosit ca solvent o soluție de 7 M Urea, 0,05 Tris (pH8). Mostrele de mătase au fost imersate în soluție, la temperatura ambientală, timp de o săptămână. Pierderea procentuală de masă (indicele de solubilitate) a fost calculată utilizând ca elemente masa mostrelor în stare uscată, înainte și după tratament [8] (tabelul 5.3).

Tabelul 5.3 Pierderea procentuală de masă

Denumirea probei	Proba I	Proba II	Proba III	Proba IV	Proba V	Proba VI
Indice de solubilitate [%]	0,3	7,28	8,84	9,65	8,1	1,12
Indice relativ de creștere	-	24,3	29,5	32,2	27	3,7

Probele arheologice au evidențiat, comparativ cu proba martor, o creștere a valorii indicelui de solubilitate în concordanță cu degradarea suferită și cu vechimea. În aceste sens, proba arheologică IV, care are vechimea cea mai mare, a prezentat comparativ cu proba martor, cea mai mare creștere a indicelui de solubilitate, și

anume de 32,2 ori. Degradarea, apreciată prin valoarea indicelui de solubilitate, indică următoarea ordonare care, în acest caz, concordă cu vechimea probelor:

Proba I (sec.XX) < Proba VI(sec.XIX) < Proba II(sec.XVII) <
< Proba V(sec.XVII) < Proba III(sec.XIV) < Proba IV(sec.XIV)

5.3.3 Determinarea masei moleculare

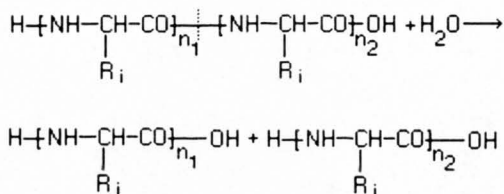
În majoritatea cazurilor, degradarea fibrelor este legată de ruperea catenelor moleculare, respectiv de micșorarea masei moleculare. De aceea analiza de bază pentru evaluarea degradării este determinarea masei moleculare sau a gradului mediu de polimerizare.

Masa moleculară a probelor studiate s-a calculat pe baza determinării vâscozității dinamice și a indicelui limită de vâscozitate a fibroinei din mătasea naturală, folosind ca solvent soluția apoasă de bromură de litiu, conform STAS 10.396-75.

Metoda constă în dizolvarea mătăsii naturale în soluție apoasă de bromură de litiu 60% și măsurarea vâscozității acestei soluții, pe baza căreia se calculează apoi masa moleculară. Măsurătorile s-au efectuat pe un vâscozimetru Ubbelohde cu capilar OA cu o constantă a cărei valoare este de $50 \text{ cm}^3/\text{s}^2$.

Valorile maselor moleculare au fost determinate parcurgând etapele metodologiei de lucru conform stasului menționat (tabelul 5.4).

Valorile scăzute ale maselor moleculare în cazul probelor arheologice indică faptul că principala transformare chimică suferită constă în scindarea lanțului macromolecular. Deoarece ponderea aminoacizilor (determinată prin cromatografie) nu se modifică, se poate afirma că scindarea lanțului proteic a avut loc la legătura peptidică, conform reacției:



Proba IV, care are vechimea cea mai mare, prezintă față de proba martor o micșorare a masei moleculare de 96%. Celelalte probe arheologice prezintă diminuări ale maselor moleculare, comparativ cu proba martor, corespunzătoare cu vechimea și cu condițiile de mediu. În acest sens, se poate stabili o ordonare a probelor din punctul de vedere al degradării evidențiate prin valoarea masei moleculare, ordonare care concordă, în acest caz, cu vechimea probelor, și anume:

Proba I (sec.XX) < Proba VI(sec.XIX) < Proba II(sec.XVII) <
< Proba V(sec.XVII) < Proba IV(sec.XIV)

Tabelul 5.4 Determinări viscozimetrice pentru mătase conform STAS 10-396-75

	Ți	Densitatea Soluției g/cm ³	Umidita- tea fibrei %	Viscozitate dinamică η	Raport de viscozitate η_{sp}	Increment de viscozitate I	Fibră uscată m /0,35 g	Concentrația g/100 cm ³	Indice de viscozitate [η]	Masa molecu- lară	Diminuarea masei moleculare %
Soluție LiBr 6%	271	1,3267	-	1796,9608	-	-	-	-	-	-	-
proba I	400	1,23829	8,7772	2476,58	1,37821	0,37821	0,00098	0,00326	97,4877	31683,502	-
proba II	437,4	1,25699	9,1533	2749,0371	1,52983	0,52983	0,01746	0,0582	7,26611	2361,486	92,54
proba IV	462,8	1,26811	10,2497	2934,4065	1,63298	0,63298	0,03773	0,12576	3,8933	1265,33	96
proba V	459,7	1,26402	9,0663	2905,3499	1,61681	0,61681	0,02707	0,09023	5,3129	1726,69	95,44
proba VI	453,3	1,26820	10,0189	2874,3753	1,59958	0,59958	0,01079	0,04671	10,0276	3258,95	89,71

Obs. Eșantioanele prelevate pentru proba III au fost insuficiente pentru determinarea masei moleculare.

Acțiunea degradativă a microclimatului a determinat scindarea lanțurilor polipeptidice atestată de creșterea caracteristicilor de solubilitate a fibroinei și de diminuarea severă a masei moleculare, proporțional cu degradarea suferită.

5.3.4 Analiza prin difracție de raze X

În structura cristalin-amorfă a fibrelor, ponderea cristalină condiționează proprietățile fizico-chimice și mecanice. De aceea, gradul de cristalinitate reprezintă o măsură a unor modificări structurale apărute în fibră ca urmare a prelucrărilor tehnologice sau a degradărilor suferite, făcând astfel posibilă evaluarea acestor procese.

Gradul de cristalinitate a fost determinat prin difracția de raze X. Metoda constă în refractarea fascicolului de raze X paralele de către structurile atomice succesive din rețeaua cristalină și înregistrarea direcției și intensității razelor X difractate sub forma spectrelor de raze X [77].

S-a utilizat un difractometru TUR-M62, cu metoda de înregistrare difractometrică în 2θ , în următoarele condiții experimentale:

- radiația cu $K\alpha$;
- tensiunea 26 kv;
- intensitatea curentului 15 mA;
- $2\theta = 4-40^\circ$.

Indicii de cristalinitate s-au determinat folosind planimetrarea spectrelor de raze X înregistrate pentru probele luate în studiu (figurile 5.49 - 5.54), prin raportul dintre suprafața din spectru datorată fazei cristaline și cea totală, închisă de linia spectrului (tabelul 5.5). În cazul probei martor se constată o valoare a indicelui de cristalinitate de 0,41% iar pentru celelalte probe, în funcție de vechime și de condițiile de păstrare, valori reduse până la 0,19%.

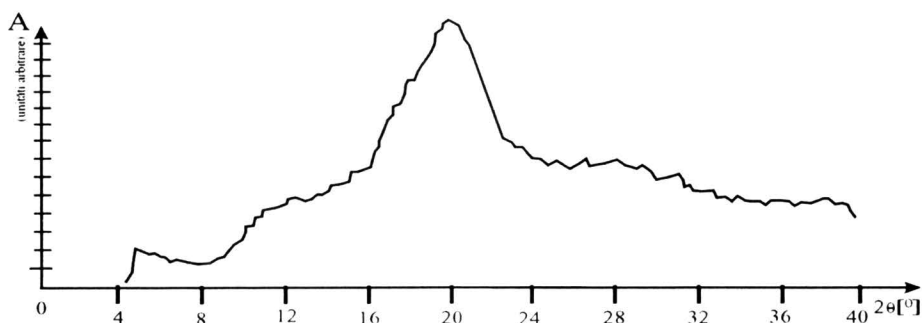


Figura 5.49 Spectrul difracției de raze X pentru proba I

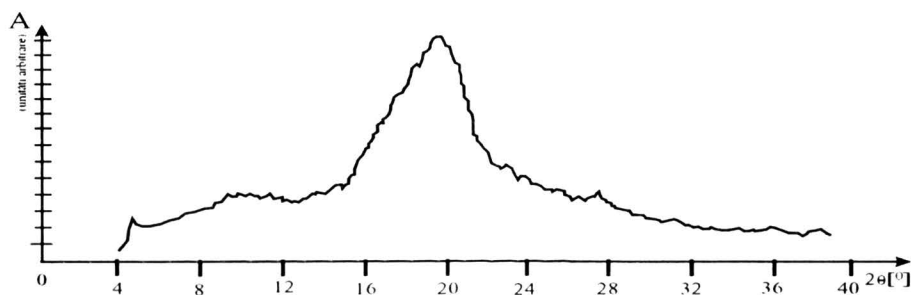


Figura 5.50 Spectrul difracției de raze X pentru proba II

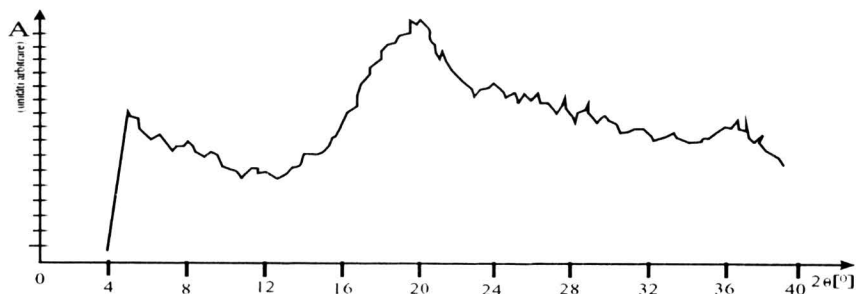


Figura 5.51 Spectrul difracției de raze X pentru proba III

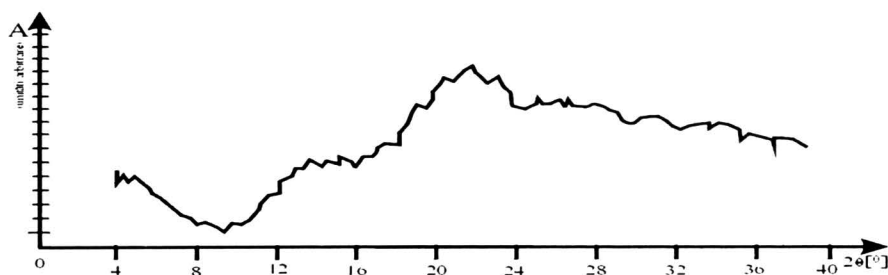


Figura 5.52 Spectrul difracției de raze X pentru proba IV

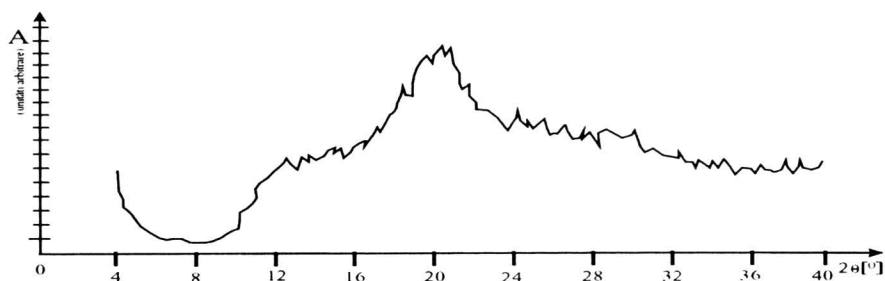


Figura 5.53 Spectrul difracției de raze X pentru proba V

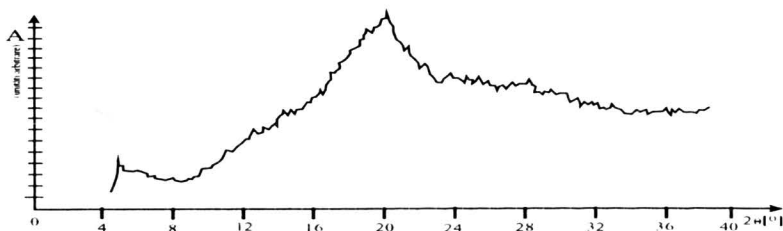


Figura 5.54 Spectrul difracției de raze X pentru proba VI

Tabelul 5.5 Indici de cristalinitate

Denumirea probei	Proba I	Proba II	Proba III	Proba IV	Proba V	Proba VI
Indicele de cristalinitate [%]	0,41	0,32	0,27	0,19	0,29	0,33
Indice relativ de diminuare		1,3	1,6	2,2	1,4	1,2

Diminuarea valorii indicelui de cristalinitate al probelor arheologice se corelează cu vechimea probei și cu condițiile de mediu. Astfel, proba IV care are cea mai mare vechime, prezintă, față de proba martor, cea mai accentuată diminuare a valorii indicelui de cristalinitate, și anume de 2,2 ori.

Degradarea apreciată prin valoarea indicelui de cristalinitate indică următoarea scală care este, în acest caz, în concordanță cu vechimea probelor:

Proba I (sec.XX) < Proba VI (sec.XIX) < Proba II (sec.XVII) <
< Proba V (sec.XVII) < Proba III (sec. XIV) < Proba IV (sec.XIV)

Diminuarea valorii indicelui de cristalinitate al probelor arheologice evidențiază modificarea raportului cristalin-amorf, prin extinderea zonelor amorfice și este reflectată și de valorile mărite ale umidității probelor arheologice, comparativ cu proba martor (tabelul 5.4). În acest sens, proba IV, care are cel mai mic indice de cristalinitate ($I_c=0,19\%$) prezintă umiditatea cea mai mare ($U=10,24\%$), în timp ce proba V care are un indice de cristalinitate mai mare ($I_c=0,29\%$) prezintă umiditatea cea mai mică din cadrul probelor arheologice analizate ($U=9,06\%$).

5.3.5 Comportarea termică a filamentului de mătase naturală

Analiza termică reprezintă o metodă rapidă și eficientă de caracterizare a fibrelor textile, prin evaluarea modificărilor fizice și chimice suferite de un material textil în timpul încălzirii [118, 147]. Aceste transformări se referă la:

- pierderea de masă (analiza termogravimetrică TGA);
- schimbarea dimensională (analiza termomecanică TMA);
- schimbarea de fază (calorimetrie dinamică DSC).

Analiza termogravimetrică (TGA) permite măsurarea, în funcție de temperatură și timp, a pierderilor masice ale probelor studiate. Modificările de masă sunt înregistrate automat sub forma unei curbe (TG), cu configurația în trepte ce ilustrează pierderea de masă sau masa reziduală în funcție de temperatură.

Pentru asigurarea posibilităților de comparare a rezultatelor referitoare la proba martor (nedegradată) și la probele arheologice, termogramele au fost înregistrate cu un aparat MOM Budapest, în aceleași condiții:

- viteză de încălzire: $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- temperatură maximă atinsă: 600°C ;
- cantitate de probă : 50 mg;
- mediu de determinare: aer.

Termogramele înregistrate în aceste condiții sunt prezentate în figurile 5.55 - 5.62.

Pentru probele II și III determinările s-au efectuat pe două eșantioane.

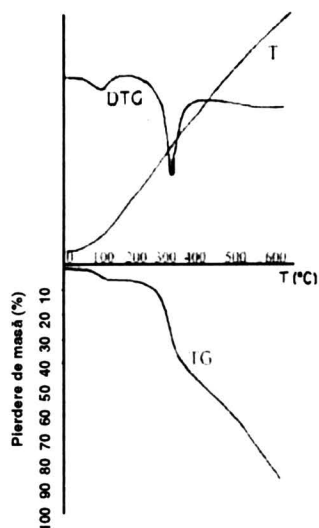


Figura 5.55 Curbe termogravimetrice pentru proba I

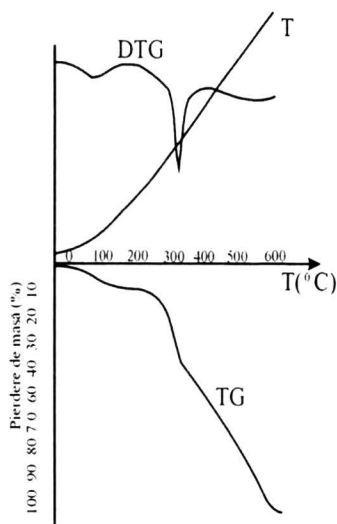


Fig. 5.56 Curbe termogravimetrice pentru proba II

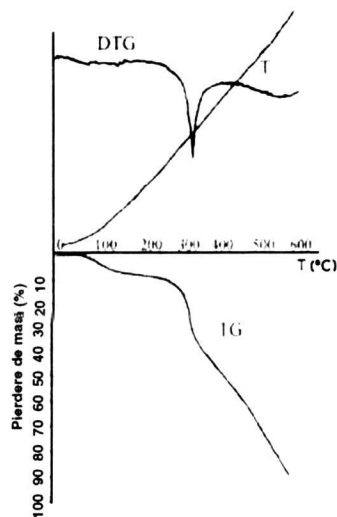


Fig. 5.57 Curbe termogravimetrice pentru proba IIa

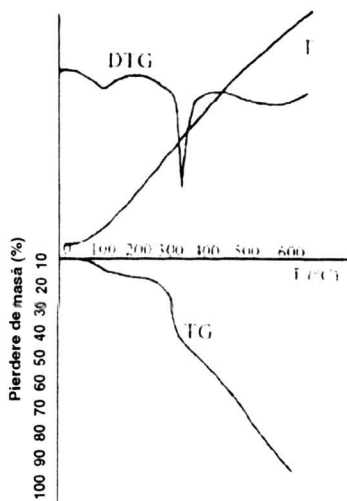


Fig. 5.58 Curbe termogravimetrice pentru proba III

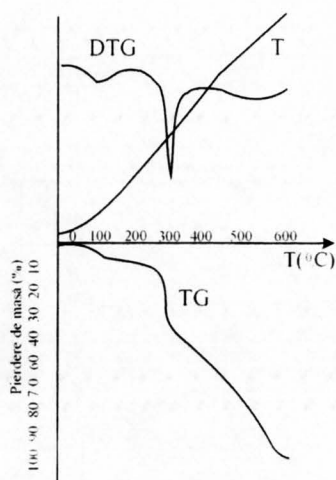


Fig. 5.59 Curbe termogravimetrice pentru proba IIIa

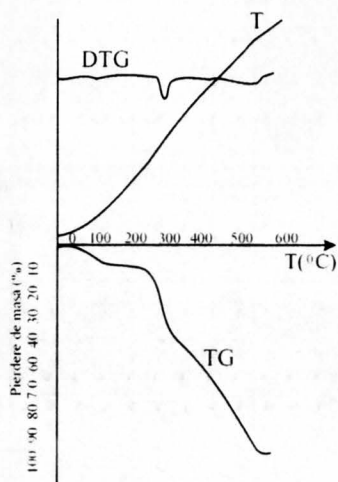


Fig. 5.60 Curbe termogravimetrice pentru proba IV

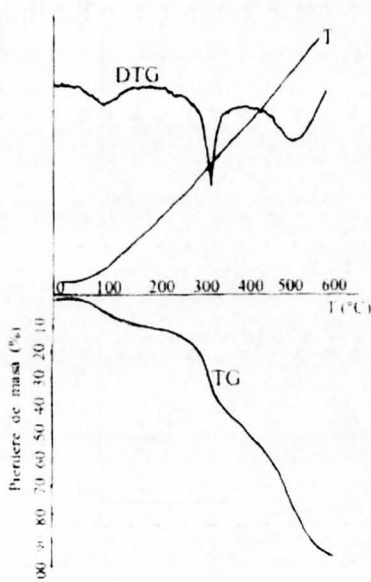


Fig. 5.61 Curbe termogravimetrice pentru proba V

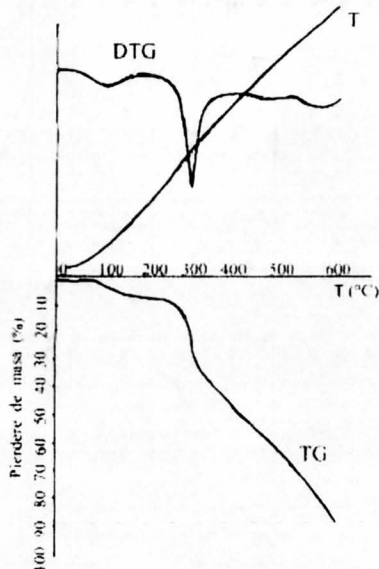


Fig. 5.62 Curbe termogravimetrice pentru proba VI

Proba	A			P [%]	B			P [%]	P[H ₂ O] [%]	Indice de cristalinitate
	T _i [°C]	T _m [°C]	T _f [°C]		T _i [°C]	T _m [°C]	T _f [°C]			
I	165	312	416	44,6	416	-	600	44,5	5,5	0,41
II	163	308	398	41,0	398	530	600	41,0	8,0	0,32
III	172	310	417	42,0	417	540	600	44,0	7,5	0,27
IV	173	317	400	40,5	400	-	590	46,0	8,5	0,19
V	168	310	388	37,5	388	508	595	46,0	11,0	0,29
VI	167	300	415	43,5	415	575	600	41,5	6,8	0,33

Tabelul 5.6 Date termogravimetrice și indici de cristalinitate

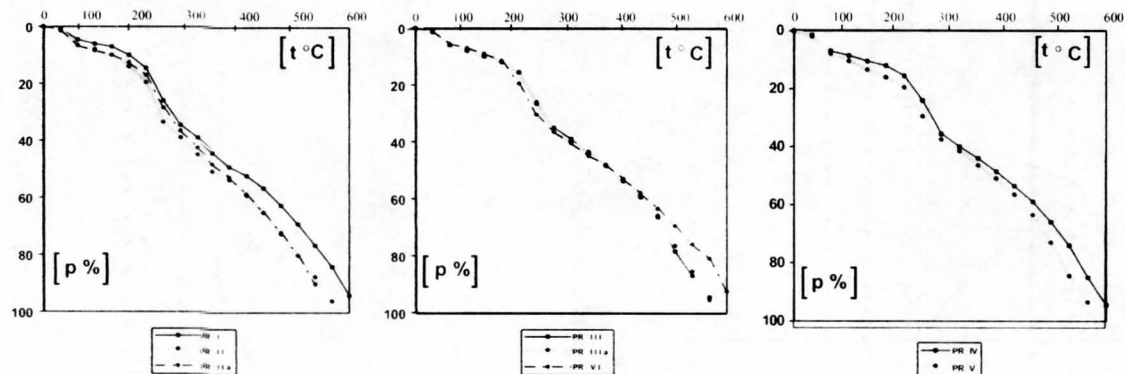


Fig. 5.63 Imagine comparativa a curbelor TG pentru proba martor și pentru probele arheologice

Degradarea treptată a fibrei, prin creșterea temperaturii în condiții uscate, are loc prin:

- eliminarea moleculelor mici (apă, bioxid de carbon, amoniac) din catenele laterale reactive ale aminoacizilor;
- scindarea legăturilor de hidrogen, a celor electrovalente și a reticulărilor;
- ruperea legăturilor peptidice [118].

Datorită reacțiilor paralele care au loc în timpul degradării termice, interpretarea datelor TG devine dificilă. Pentru a dezvolta posibilitatea de interpretare a diagramei TG, se aplică termogravimetria derivată, care are ca rezultat curbele DTG (figurile 5.55-5.62). Acestea separă mai bine stadiile succesive ale proceselor complexe, permițând citirea temperaturilor specifice vârfului, adică cele corespunzătoare vitezei maxime de transformare [147].

În baza termogramelor înregistrate, pentru domeniul termic de solicitare adoptat, s-au determinat mărimile termogravimetrice caracteristice, prezentate în tabelul 5.6.

Din analiza termogramelor din figurile 5.55-5.62 și pe baza datelor prezentate în tabelul 5.6 se pot face următoarele observații:

- Până la temperatura de 160-170°C, la toate probele are loc eliminarea apei prin evaporare, corespunzând unei pierderi masice P de 5-11%. În acest interval, temperatura medie de absorbție a căldurii, corespunzătoare vitezei maxime de eliminare a umidității, are valori cuprinse între 65-85°C. Valoarea pierderii de masă datorate eliminării de umiditate $P[H_2O]$ poate fi pusă în relație directă cu transformările structurale ale filamentelor de mătase și în special cu cele vizând modificarea raportului cristalin - amorf. În acest sens, probele arheologice, comparativ cu proba martor, prezintă valori reduse ale indicilor de cristalinitate (tabelul 5.5) și implicit valori mărite ale umidității și ale pierderii de masă datorate eliminării de umiditate.

- După eliminarea umidității, degradarea termică a probelor se produce în două etape (A și B).

- Prima etapă a procesului de descompunere corespunde degradării fibroinei. Începând cu temperatura de 240-250°C, când valoarea pierderii de masă este de aproximativ 10%, probele se descompun rapid. Temperatura medie corespunzătoare vitezei maxime a pierderii de masă în această etapă variază între 300-317°C, iar la sfârșitul acestei faze valoarea pierderii de masă este de 40,5-44,6%. Pierdea masică a probelor arheologice în prima etapă a procesului de descompunere (41 - 37%) este inferioară celei suferite de proba martor (44,6%).

- Cea de a doua etapă a descompunerii începe la circa 400°C și continuă până în jurul temperaturii de 600°C. În acest interval de temperatură viteza descompunerii este mai mică și valoarea pierderii de masă este de 41 - 46%.

- La 600°C descompunerea termică este completă.

- Termogramele înregistrate pentru probele de mătase prelevate din săpături arheologice sunt sensibil asemănătoare atât între ele cât și cu cele ale probei martor (figura 5.63).

Această constatare arată faptul că degradarea suferită de filamentul de mătase, în condițiile mediilor arheologice, nu a influențat în mod pregnant comportarea termică. Valoarea pierderii de masă datorată eliminării umidității, mai mare în cazul probelor arheologice (8-11%) față de proba martor (5,5%), este în concordanță cu valoarea indicelui de cristalinitate, respectiv cu diminuarea acesteia de la 0,41% în cazul probei martor, la 0,19% în cazul probelor arheologice. Explicația este aceeași - modificarea structurii cristalin-amorfe a materialului textil, în condițiile mediilor arheologice.

5.3.6 Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară

Spectrele de RMN au fost înregistrate pentru nuclee de hidrogen (protoni) la frecvența de 60 MHz, utilizând un spectrometru de înaltă rezoluție tip JEOL-JNMC 60 HL. Solventul utilizat a fost acidul trifluoracetic (CF_3COOH), toate probele fiind perfect solubile în acesta. Acidul trifluoracetic nu prezintă semnale în regiunea 0-9ppm, unde apar spectrele probelor analizate, protonul carboxilic al acestuia fiind plasat la 11-12ppm.

Înregistrarea spectrelor s-a făcut la temperatura de 20°C, pe soluții cu concentrația de aproximativ 5%. Pentru calibrarea axei deplasării chimice s-a utilizat semnalul acetonei ($\gamma = 2,05$ ppm). Fiecare soluție a fost filtrată înainte de a fi analizată pentru îndepărtarea unor eventuale particule insolubile și geluri care puteau lărgi semnalele. Cu toate acestea, semnalele probelor sunt destul de largi, fapt caracteristic polimerilor și datorat mobilității moleculare mai reduse decât în cazul compușilor cu molecule mici.

Corelații spectru – structură

Conform spectrelor unor compuși asemănători [127,137] și corelațiilor cunoscute din literatură dintre deplasarea chimică și diversele grupe funcționale [87], domeniile de valori ale deplasărilor chimice pentru principalele unități structurale din mătasea naturală sunt cele din figura 5.64.

O caracteristică a spectrelor RMN este faptul că aria semnalelor este proporțională cu numărul de protoni din grupele de la care provin [37, 38]. Pe baza acestei reguli s-au putut confirma conținuturile în aminoacizi, obținute prin analiza cromatografică a acestora. Ariile semnalelor s-au determinat, în general, utilizând spectrele integrate, iar în câteva cazuri prin metoda decupării și cântăririi.

5.3.6.1 Analiza RMN a probei martor

Spectrul $\text{RMN-}^1\text{H}$ al probei martor (I) dizolvate în acid trifluoracetic este prezentat în figura 5.65-A. Se disting 6 semnale notate și poziționate la valori de deplasare chimică, după cum urmează:

a (0,8-1 ppm), b (1,1-1,4 ppm), c (2,8-2,9 ppm), d (3,7-4,5 ppm), e (6,5-7 ppm) și f (7,2-7,5 ppm).

Conform atribuirilor de deplasări chimice din figura 5.64, proveniența acestor semnale este următoarea:

- a. Va, protonii grupelor CH_3 (6p);
 b. Al, protonii grupei CH_3 (3p) și Va, protonul grupei CH (1p);
 c. Ti, Hi și As, protonii grupelor CH_2 (câte 2p);
 d. protonul NCHCO din toate cele 7 tipuri de unități structurale, protonii NCH_2CO din unitățile Gl și protonii grupei CH_2O din unitățile Se;
 Ti, cei 4 protoni aromatici, și Hi, cei 2 protoni din ciclul imidazolic

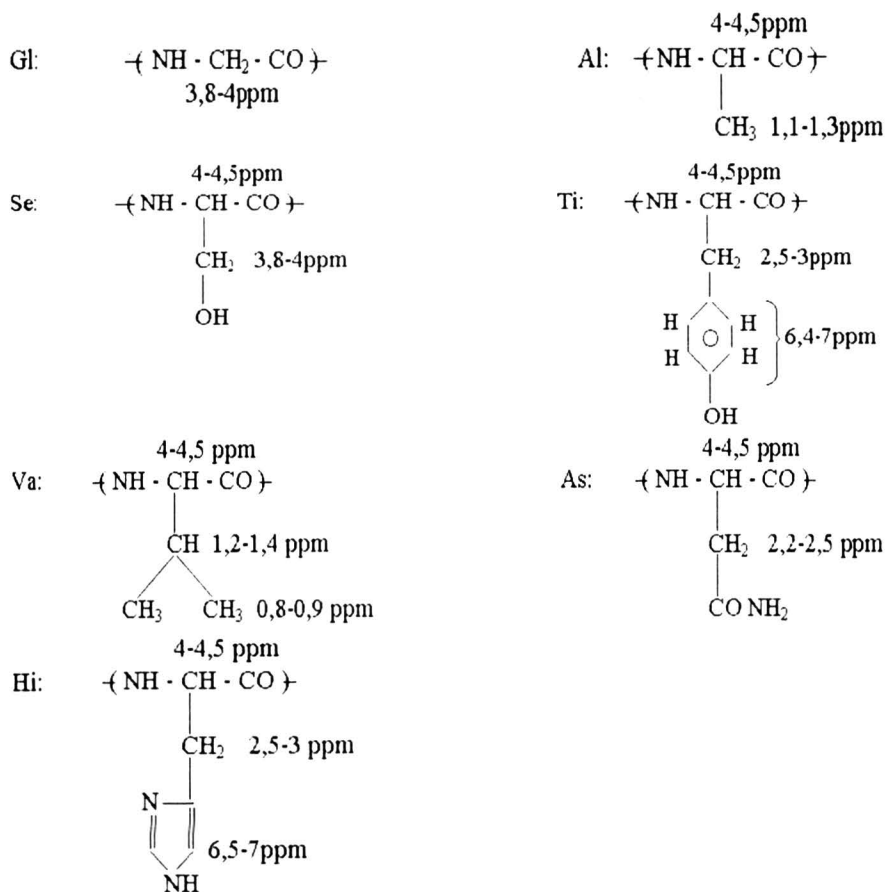


Figura 5.64 Deplasări chimice atribuite, conform literaturii, protonilor din diversele grupe funcționale ale aminoacizilor principali. Fac excepție protonii grupelor OH și NH al căror semnal este poziționat funcție de solvent, temperatură, pH, etc.

Semnalul f, rămas neatribuit, probabil provine de la protonii amidici NHCO din toate tipurile de unități structurale. Această ipoteză este confirmată de spectrul B din figura 5.65, obținut de la o soluție în apă deuterată (D_2O) cu NaOH . Dispariția semnalului în discuție din acest spectru se explică prin deuterarea lui, ceea ce este în

consens cu informația din literatură și anume că protonii amidici se deuterează în medii alcaline [37, 38]. O astfel de reacție este mult mai lentă în medii acide, astfel explicându-se existența semnalului CONH în spectrul A. Se consideră principalii aminoacizi (prezențați în tabelul 5.2).

Tabelul 5.7 Calculul ariilor celor șase semnale din spectrul RMN- ^1H al probei martor, utilizând atribuirea acestor semnale pe grupe funcționale și conținutul de aminoacizi din tabelul 5.1

Unitatea structurală I	$^1\text{Ponderea molară}$ P_i	Număr de protoni repartizați pe semnalele RMN					
		n_i^f	n_i^e	n_i^d	n_i^c	n_i^b	n_i^a
Gl	52,47	1	-	2	-	-	-
Al	26,98	1	-	1	-	3	-
Se	10,91	1	-	3	-	-	-
Ti	4,87	1	4	1	2	1	-
Va	2,57	1	-	1	-	-	6
Hi	1,22	1	2	1	2	-	-
As	0,98	1	-	1	2	-	-
$^2)\sum p_i n_i$	-	100	21,92	174,29	14,14	83,51	15,42

$^1)$ Valori determinate cu relația $P_i = (C_i/M_i) / \sum (C_i/M_i)$ unde M_i este masa molară a unității structurale „i” iar C_i este concentrația gravimetrică a amino-acidului „i” rezultată din analiza de aminoacizi a probei martor.

$^2)$ Sumele $\sum p_i n_i^a$, $\sum p_i n_i^b$, reprezintă ariile în unități arbitrare ale semnalelor a,b,..

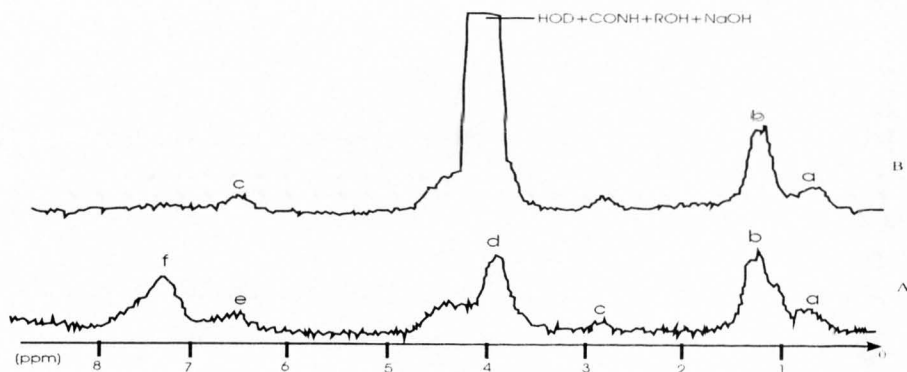


Fig. 5.65 Spectrul RMN- ^1H al probei martor (I) în acid trifluoracetic (A) și $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (B)

Pentru a confirma atribuirea semnalelor RMN, ariile acestora, prezentate în tabelul 5.7, sunt calculate utilizând datele analizei de aminoacizi (tabelul 5.2). Ariile procentuale ale celor șase semnale, în raport cu aria lor totală (aria spectrului), rezultă conform relației (2) (scrisă pentru semnalul a):

$$s_a = (\sum p_i n_i^a) / (\sum p_i n_i^a + \sum p_i n_i^b + \dots) \quad (2)$$

Tabelul 5.8. Ariile procentuale ale semnalelor spectrului RMN determinate conform tabelului 5.7 și relației (3) și conform suprafețelor relative din spectrul propriu-zis.

Semnalele RMN	f	e	D	c	b	A
Arii procentuale conform analizei de aminoacizi	24,4	5,3	42,6	3,5	20,4	3,8
Arii procentuale conform spectrului din Fig.2.A	24,1	4,8	43,3	3,7	19,3	4,8

Analiza datelor din tabelul 5.8. pune în evidență faptul că ariile procentuale ale semnalelor RMN, determinate din spectru și calculate pe baza analizei de aminoacizi, diferă între ele în limitele erorilor de măsură. Acest fapt constituie un argument puternic în sprijinul atribuirii semnalelor RMN- ^1H .

5.3.6.2 Spectrele RMN ale probelor arheologice.

Spectrele probelor arheologice sunt prezentate în figura 5.66. Se observă faptul că aceste spectre sunt analoge cu spectrul probei martor (figura 5.65-A).

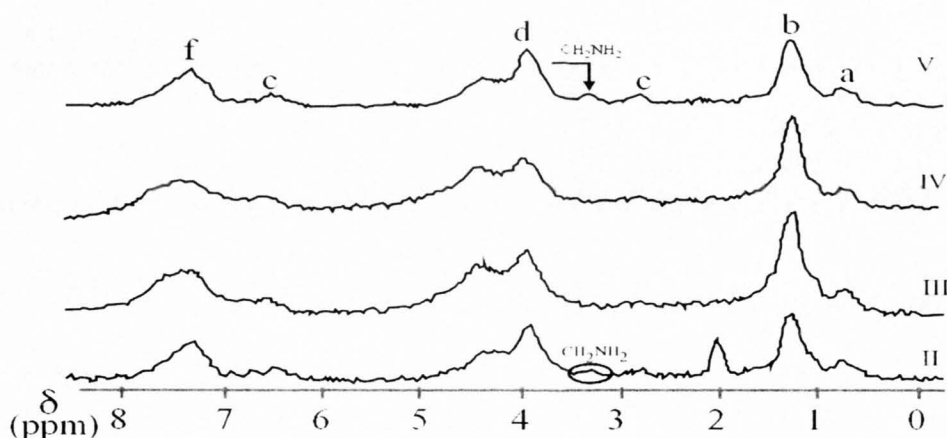


Figura 5.66 Spectre de RMN - ^1H pentru probe arheologice înregistrate în CF_3COOH la 20°C

Aceasta confirmă similitudinea constatată și în ceea ce privește conținutul în aminoacizi determinat prin descompunere și cromatografie. În cazul probelor II, și în special V, se observă însă un semnal în plus, plasat la 3,3-3,4 ppm. Acest semnal poate fi atribuit unităților structurale situate în capătul aminic al lanțului, în special de la unitățile Gl. Deplasarea de la 3,8-3,9 ppm, unde absorb grupele metilen interne, la 3,3-3,4 ppm se explică prin efectul de dezecranare electronică mai mic al grupei NH_2 din capăt decât al grupei NHCO interne.

Semnalul de la 3,3-3,4 ppm ar trebui să crească în intensitate pe măsură ce masa moleculară scade. Acest semnal este vizibil pentru probele V și II care, într-adevăr, au mase moleculare de aproximativ 1700 și respectiv 2300. Este probabil ca și celelalte probe să prezinte acest semnal dar, după cum se vede la probele III și IV, el este acoperit de semnalul vecin de la 3,9 ppm, mult mai intens și larg.

Semnalul de la 3,3-3,4 ppm ar putea fi atribuit și unor structuri diferite de cele de capăt, deci determinate de alte reacții decât cea de hidroliză a legăturii amidice, dar lipsesc argumentele în acest sens. Spectrele de absorbție în UV par să indice apariția de grupe noi, diferite de cele ale unei polipeptide, dar spectrele IR nu susțin o astfel de ipoteză.

În concluzie se poate spune că spectrele RMN confirmă constatările bazate pe analiza conținutului în aminoacizi și măsurători vâscozimetrice: transformarea principală pe care mătasea naturală o suferă în timp, în condițiile mediilor de înhumare, este scindarea lanțului prin hidroliza legăturii OC-NH .

5.3.7 Spectroscopia de absorbție în infraroșu

Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru SPECORD M 80, utilizând probe preparate diferit: pe pastile de KBr , conținând filamente de mătase naturală mărunțite mecanic și pastile în care soluția de mătase în acid trifluoracetic a fost amestecată cu bromura de potasiu, apoi presată și uscată pentru îndepărtarea solventului.

5.3.7.1 Spectrul IR al probei martor și atribuirea benzilor

În figura 5.67 se prezintă spectrele obținute în cele două moduri de la proba martor.

Se observă diferențe importante între cele două spectre, dar acestea se explică după cum urmează:

- Pastila cu filamentul mărunțit se caracterizează printr-o heterogenitate pronunțată care, prin efecte de difuzia radiației, lărgeste toate benzile și induce și benzi false. Lanțurile în filament sunt asociate prin legături de hidrogen care rigidizează sistemul. În plus, este probabil faptul că filamentul conține apă asociată care, de exemplu, e responsabilă de banda O-H de la 3450 cm^{-1} și de o absorbție largă între 400 și 700 cm^{-1} .

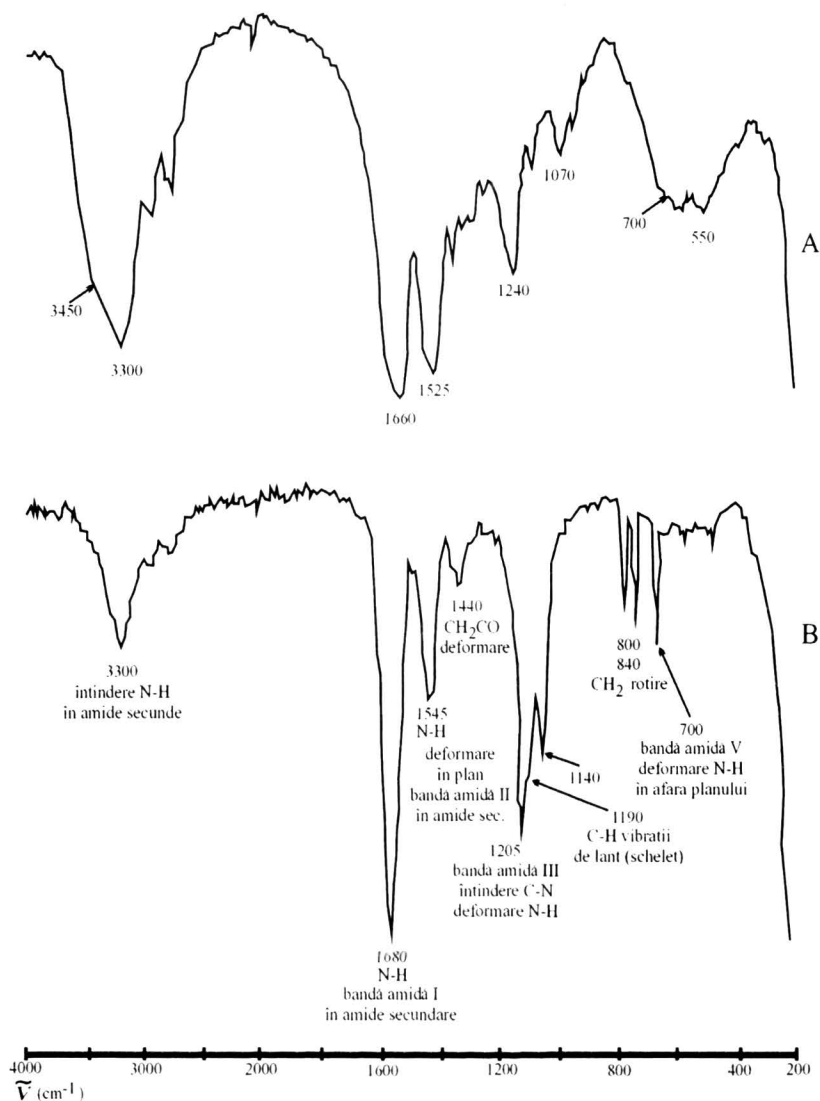


Figura 5.67 Spectrul IR al probei martor obținut pe fibră înglobată în KBr (A) și pe pastilă preparată cu soluție în acid trifluoracetic (B). În spectrul B se dă și atribuirea benzilor principale conform indicațiilor din literatură.

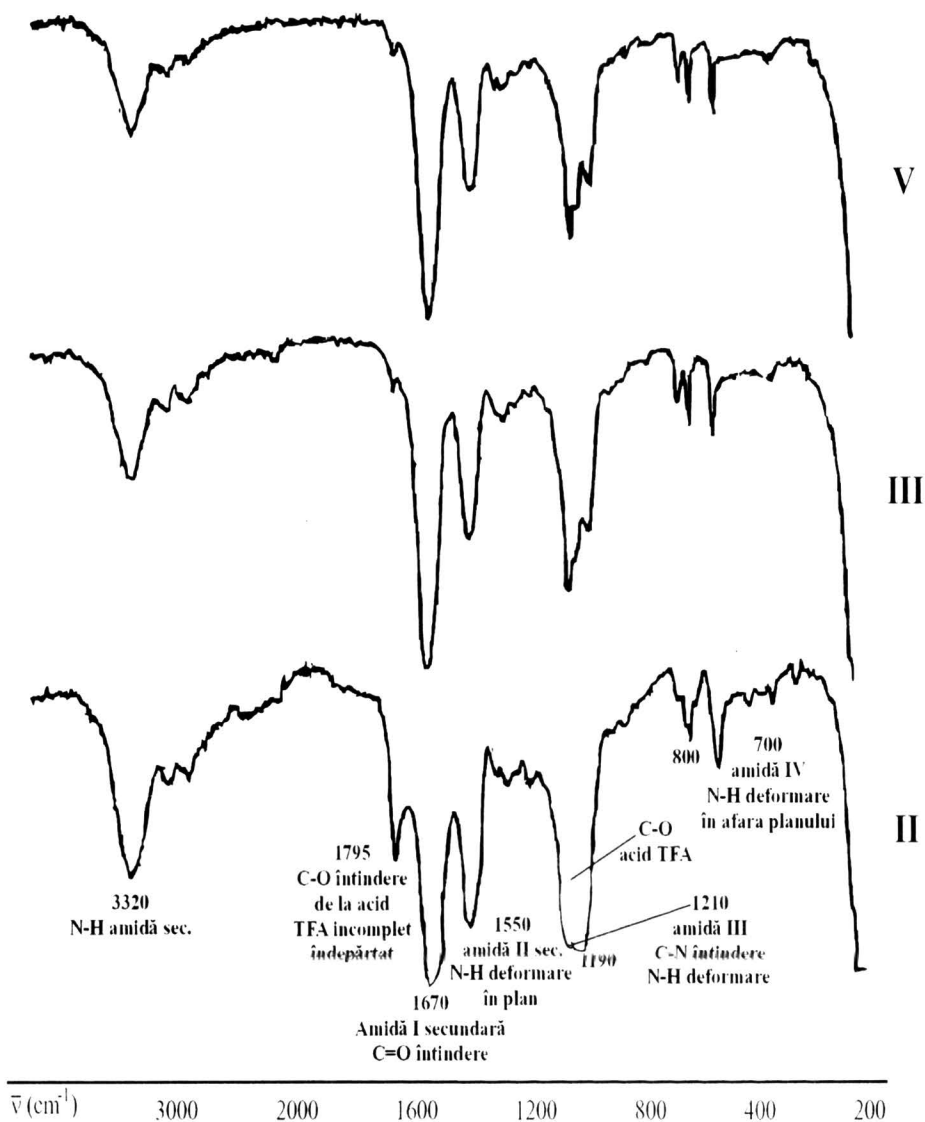


Figura 5.68 Spectrele IR ale probelor II, III și V obținute pe pastile preparate cu soluție în acid trifluoracetic

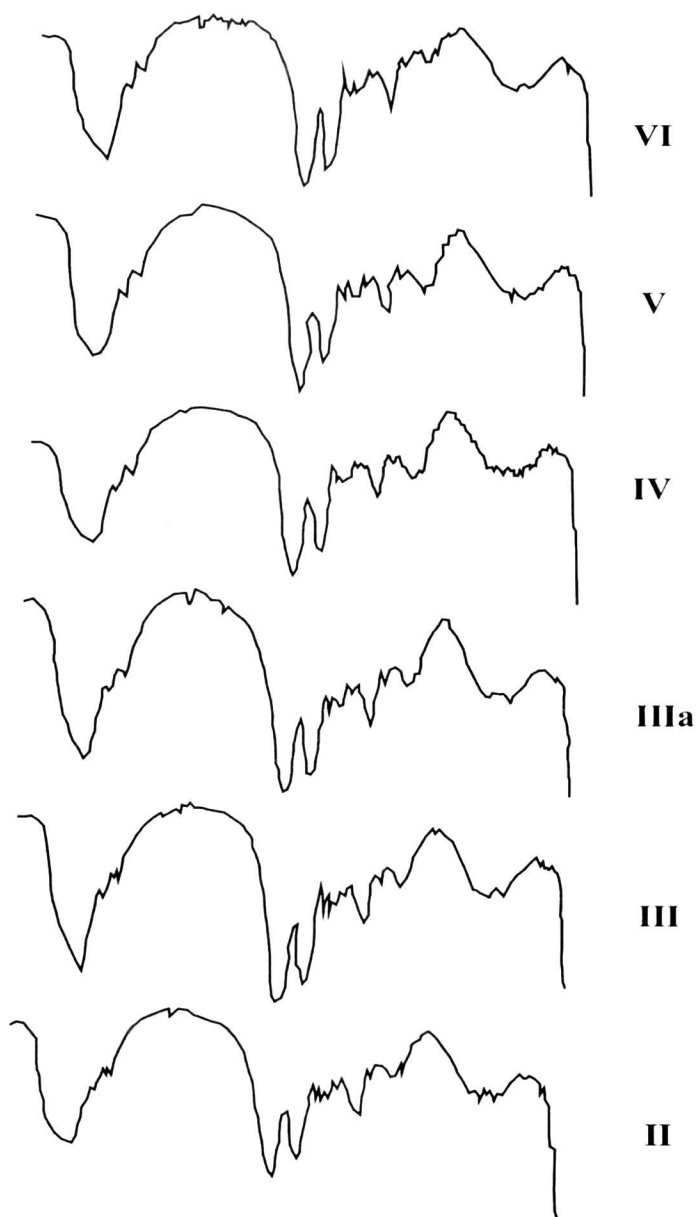


Figura 5.69 Spectrele IR ale probelor II, III, IV V, VI și VIII obținute pe pastile cu fibră înglobată în KBr

- Pastila preparată cu soluție de mătase în CF_3COOH , datorită procedurii de preparare, este mult mai omogenă. Aceasta se traduce prin benzi înguste, bine rezolvate, deci mai precis atribuite. Singurul inconvenient al acestui procedeu este durata destul de mare necesară îndepărtării solventului. De exemplu, banda de la 1800 cm^{-1} și rezolvarea mai redusă a benzilor de la $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ se datorează urmelor de acid trifluoracetic.

Atribuirea benzilor de absorbție este dată pentru spectrul obținut din soluție, structura polipeptidică fiind clar confirmată.

5.3.7.2 Spectrele IR ale probelor arheologice

Spectrele IR ale acestor probe, obținute prin procedeul solubilizării în acid trifluoracetic, sunt prezentate în figura 5.68, iar prin înglobare de fibră în KBr, în figura 5.69.

Se constată faptul că, indiferent de modul de preparare al pastilei, spectrele probelor arheologice sunt identice atât între ele cât și cu spectrul probei martor. Aceasta confirmă, în plus față de analizele RMN și de aminoacizi, faptul că principala transformare suferită de mătasea naturală, în timp, este scindarea lanțului la legăturile peptidice, prin reacții de hidroliză. Astfel de reacții conduc la lanțuri identice, deci tot cu capete aminice și carboxilice, ca și lanțul primar.

5.3.8 Spectroscopia de absorbție în ultraviolet

Proteinele derivate de la α -aminoacizi nu prezintă absorbții în domeniul vizibil. Absorbții slabe se pot observa în domeniul ultraviolet, acestea datorându-se unităților structurale care provin din aminoacizi aromatici, de exemplu tirozină, triptofan, fenilalanină. Benzile respective apar între 230 și 300 nm. Literatura de specialitate indică faptul că, datorită vecinătății grupei peptidice, cromoforul aromatic absoarbe la lungimi de undă mai mari în proteine decât în aminoacidul constituent.

Determinările au fost realizate cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD M42, pentru probele dizolvate în soluții de apă și LiBr, și în soluții de acid sulfuric. Spectrele respective sunt prezentate în figurile 5.70 și 5.71.

Spectrele obținute pentru cele două variante experimentale arată faptul că *probele arheologice prezintă benzi mai largi decât proba martor în linia de bază mai depărtată de linia $\lambda=0$* . Astfel de modificări spectrale se atribuie, de regulă, multitudinii compuşilor de descompunere.

În continuare sunt analizate spectrele în apă și Li Br, spectrele în H_2SO_4 fiind mai puțin clare.

Spectrul în soluție apoasă al probei martor (figura 5.70, spectrul I) prezintă o bandă îngustă de absorbție la 296 nm. Această bandă se regăsește și în spectrele probelor arheologice, dar mai largă și deplasată la 293 nm pentru proba IV și la 290 nm pentru celelalte probe. În plus, probele arheologice prezintă o bandă nouă de absorbție, plasată la 264 nm. Relativ la prima bandă, aceasta este puțin intensă, practic neobservabilă în proba IV, clară în probele II și V, devenind cel mai intensă la

proba VI. Având în vedere ponderea aminoacizilor aromatici (tabelul 5.2), aceste absorbții pot fi atribuite grupării fenolice din unitățile de tirozină, aminoacidul având concentrația gravimetrică de 6,5-9,4%, ceea ce corespunde la ponderi molare de 5-7%, alți aminoacizi aromatici (fenil-analină, alanină) nedepășind concentrația de 1%. În această ipoteză de atribuire, banda de la 290-296 nm este o bandă de transfer de electroni [37].

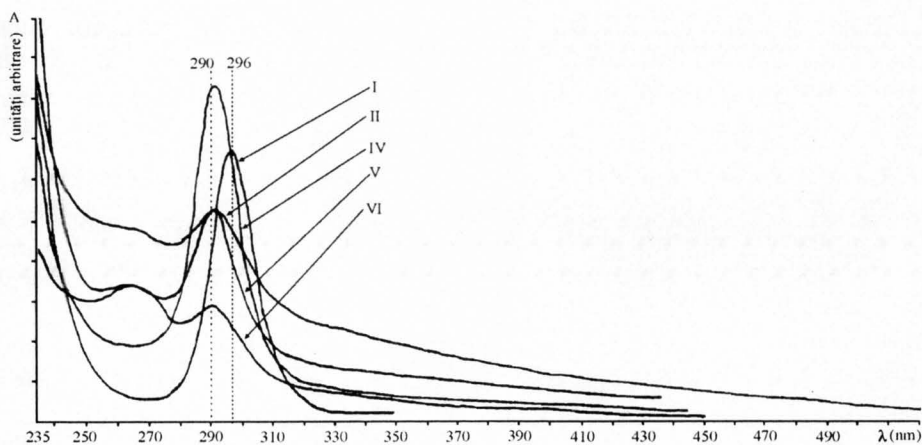


Fig. 5.70 Spectrele de absorbție în UV pentru probele I (martor), II, IV, V, și VI dizolvate în soluții concentrate de apă și LiBr.

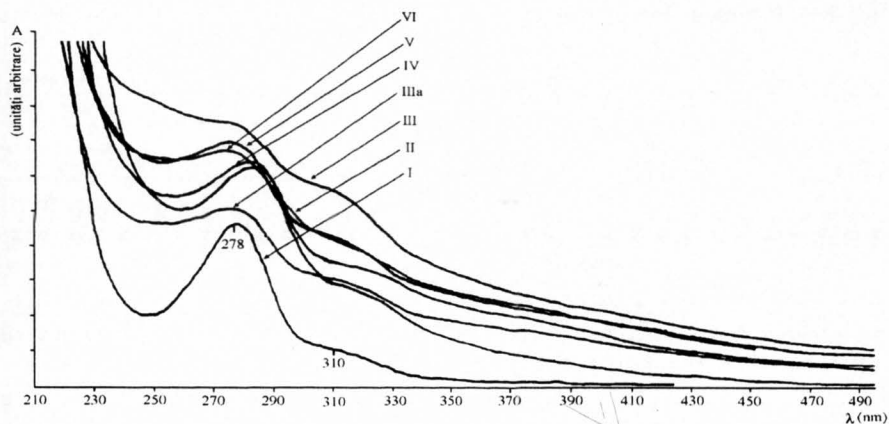
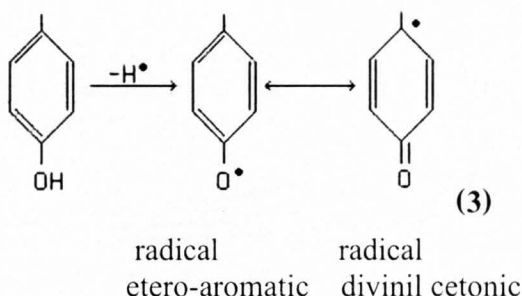


Fig. 5.71 Spectrele UV pentru probele I, II, III, IIIa, IV, V și VI dizolvate în H_2SO_4

Banda de la 264 nm, care apare numai în probele arheologice, nu poate fi atribuită unor structuri de degradare care ar proveni de la unități structurale

nearomate, cum ar fi acelea de la glicină, alanină, valină și serină, întrucât acestea au ponderi însumate de peste 80% și deci transformarea lor chimică, alta decât hidroliza, trebuie să fie însoțită de benzi noi și în spectrele IR, ceea ce nu se întâmplă. Rezultă că absorbția de la 264 nm trebuie atribuită unor structuri care își au originea tot în unitățile de tirozină, acestea având ponderi de sub 10% și fiind mult mai reactive chimic decât unitățile structurale nearomate. Se poate presupune că structurile cu absorbție la 264 nm apar ca o consecință a oxidării grupei fenolice din tirozină. Conform literaturii [122,160], această reacție decurge conform schemei (5), rezultând radicali eterici sau cetonici care se pot stabiliza ușor prin oxidarea altor grupe din lanțul polipeptidic. Atât structurile etero-aromate, cât și cele vinil cetonice pot fi responsabile de banda de la 264 nm.



Reacția de oxidare (5) poate fi inițiată de oxigenul molecular, acesta extrăgând atomul de hidrogen H^\bullet de la grupa fenolică și transformându-se într-un radical HOO^\bullet , de asemenea ușor stabilizabil prin multe reacții.

Un argument important în favoarea atribuirii de mai înainte a benzii care apare la 264 nm îl constituie faptul că proba VI, a cărei degradare a avut loc în mediul ambiant obișnuit, prezintă această bandă cu intensitatea cea mai mare, fiind chiar mai intensă decât banda de la 290 nm. Oxidarea mai rapidă a acestei probe se explică prin prezența luminii care excită molecula de oxigen, aducând-o în stare de singlet au triplet, deci crescându-i foarte mult caracterul oxidant.

Între procesul de scindare a lanțului polipeptidic prin hidroliza legăturii C-N din grupele peptidice și cel de oxidare a grupei fenolice din unitățile de tirozină nu există o legătură de determinare, cele două decurgând independent. Dacă ar exista o astfel de legătură atunci proba IV, care are masa moleculară cea mai mică, ar fi trebuit să aibă banda de la 264 nm de intensitate mai mare decât celelalte probe. În realitate, absorbția de la 264 nm este cea mai slabă chiar pentru această probă.

Reacția de oxidare (5) poate fi inițiată de oxigenul molecular, acesta extrăgând atomul de hidrogen H^\bullet de la grupa fenolică și transformându-se într-un radical HOO^\bullet , de asemenea ușor stabilizabil prin multe reacții.

Un argument important în favoarea atribuirii de mai înainte a benzii care apare la 264 nm îl constituie faptul că proba VI, a cărei degradare a avut loc în mediul ambiant obișnuit, prezintă această bandă cu intensitatea cea mai mare, fiind

chiar mai intensă decât banda de la 290 nm. Oxidarea mai rapidă a acestei probe se explică prin prezența luminii care excită molecula de oxigen, aducând-o în stare de singlet au triplet, deci crescându-i foarte mult caracterul oxidant.

Între procesul de scindare a lanțului polipeptidic prin hidroliza legăturii C-N din grupele peptidice și oxidarea grupei fenolice din unitățile de tirozină nu există o legătură de determinare, cele două decurgând independent. Dacă ar exista o astfel de legătură atunci proba IV, care are masa moleculară cea mai mică, ar fi trebuit să aibă banda de la 264 nm de intensitate mai mare decât celelalte probe. În realitate, absorbția de la 264 nm este cea mai slabă chiar pentru această probă.

5.4. Concluzii privind evaluarea stării de degradare a mătăsii naturale arheologice

Metodele tradiționale de evaluare a degradării textilelor arheologice au la bază aprecieri calitativ senzoriale, realizate prin senzații vizuale și tactile, generate de stimuli fizici, determinați din proprietățile fizico-mecanice ale materialelor. Deși percepția umană este operațională, stabilirea organoleptică a degradării este subiectivă și, de aceea, nu corespunde întotdeauna realității.

Metodele și tehnicile de analiză științifică asigură evaluarea corectă a stării de conservare și monitorizarea, în timp, a degradărilor prezente și a celor susceptibile să apară.

Degradarea suferită de obiectele textile arheologice este influențată, în mare măsură, atât în ceea ce privește viteza cât și mărimea, de specificitatea mediilor de înhumare, specificitate determinată de o serie de caracteristici cum sunt temperatura, umiditatea relativă, pH-ul, pootențialul redox, salinitatea, prezența metalelor.

În acest sens, studiile privind identificarea elementelor metalice din țesăturile arheologice de mătase naturală au confirmat existența schimbului ionic de metale cu mediul de înhumare. Repartizarea aleatorie a elementelor metalice detectate pe suprafața materialului textil poate fi o posibilă cauză a neuniformității modificărilor de culoare apărute în timp, în condițiile de înhumare. De asemenea, prezența în mediul de înhumare a ionilor unor metale precum argintul sau cuprul poate explica, alături de alți factori, conservarea țesăturilor din mătase naturală. Acești ioni metalici acționează ca biocizi, inhibând degradarea microbiologică, permițând astfel conservarea materialelor sensibile.

Cercetarea științifică a degradării mătăsii naturale, efectuată prin investigarea ruperii și prin analiza fizico-chimică a filamentului arheologic, a pus în evidență transformări structurale care au determinat modificarea unor proprietăți fizico-mecanice și chimice ale materialelor arheologice, a căror cunoaștere este esențială în procesul de restaurare și conservare.

Astfel analiza morfologiei suprafeței de rupere a filamentului de mătase naturală a relevat faptul că îmbătrânirea naturală, analizată pentru filamentele de mătase arheologică și filamentele de mătase depozitate în mediul ambiant obișnuit, a avut loc printr-un mecanism diferit de cel al îmbătrânirii accelerate, sub acțiunea luminii și a căldurii. În cazul filamentelor arheologice, combinarea modalităților de rupere, caracterizată prin fracturi cu o morfologie diversă (de exemplu ruperea

prin exfoliere), indică complexitatea transformărilor ce au avut loc la diferite niveluri ale structurii filamentului. Tipurile de rupere studiate arată faptul că fragilitatea țesăturilor arheologice se datorează în principal îmbătrânirii fizice, dar și diminuării moderate a coeziunii interfibrilare. Îmbătrânirea chimică, constatată la eșantioanele arheologice fracturate după „ștergerea” îmbătrânirii fizice, nu a determinat apariția unor ruperi predominant fragile.

De asemenea, modificarea structurii interne a filamentului arheologic de mătase, prin formarea fisurilor, porilor și golurilor interioare, are drept consecință diminuarea parametrilor mecanici și/sau mărirea higroscopicității textilelor arheologice.

Modificarea caracteristicilor de suprafață, prin formarea neregularităților și microcavităților superficiale, determină reflexia difuză a luminii și, implicit, diminuarea accentuată a luciului filamentelor arheologice.

Studiul comparativ al conținutului în aminoacizi, al probei nedegradate și al probelor arheologice, conduce la susținerea ipotezei că textilele arheologice nu au suferit transformări semnificative ale compoziției chimice inițiale.

Acțiunea degradativă a microclimatului a determinat scindarea lanțurilor macromoleculare la legătura peptidică, atestată atât de creșterea solubilității fibroinei și de diminuarea severă a masei moleculare, proporțional cu degradarea suferită, cât și de analizele de spectroscopie RMN, IR și UV.

Diminuarea indicelui de cristalinitate al probelor arheologice a evidențiat modificarea raportului cristalin-amorf, prin extinderea zonelor amorse, reflectată de creșterea higroscopicității filamentelor arheologice.

Degradarea, apreciată prin aceste metode, indică o aceeași ordonare a probelor luate în studiu, din punctul de vedere al gradului de degradare, în concordanță cu vechimea probelor, și anume :

Proba I (martor, sec.XX) < Proba VI(sec.XIX) < Proba II (sec.XVII) <
< Proba V(sec.XVII) < Proba III (sec.XIV) < Proba IV (sec. XIV)

Stabilirea acestei concordante între gradul de degradare și vechimea probelor a fost posibilă, în cazurile studiate, probabil și datorită condițiilor similare în care au fost păstrate textilele arheologice studiate: locuri închise (cripte), medii umede și ușor acide, prezența metalelor sub forma firelor și a accesoriilor vestimentare. De aceea, continuarea cercetărilor pentru realizarea unei baze de date privind procesul de degradare a textilelor în condițiile diferitelor medii arheologice poate duce la definirea unei scale de evaluare a degradării, în funcție de natura materialului textil și de specificitatea mediului arheologic, care să reprezinte un argument pentru realizarea unei datări cât mai corecte.

De asemenea, având în vedere transformările structurale suferite de mătasea naturală în condițiile mediilor arheologice, se impune ca tratamentele de conservare și restaurare să realizeze „ștergerea” mai puțin dură a îmbătrânirii fizice și refacerea coeziunii interfibrilare. În acest sens, este imperios necesar ca primele etape ale hidratării/uscării textilelor arheologice să fie realizate în mod progresiv, pentru a nu exista pericolul inducerii unor tensiuni interne suplimentare în structura deja modificată a materialului textil arheologic.

CAPITOLUL 6

DIAGNOSTICAREA STĂRII DE DEGRADARE ȘI SOLUȚII DE CONSERVARE ȘI RESTAURARE PENTRU TEXTILE ARHEOLOGICE DIN MĂTASE NATURALĂ

Conservarea și restaurarea textilelor provenite din săpături arheologice ridică întotdeauna probleme dificil de rezolvat și aceasta deoarece, date fiind condițiile specifice în care au stat în pământ, țesăturile suferă modificări structurale importante.

Încă de la apariția lor, obiectele textile sunt supuse degradării prin îmbătrânirea materialului din care sunt confectionate, prin uzura funcțională sau prin acțiunea factorilor de mediu.

Ajunse în sol aceste obiecte suferă un prim șoc datorită schimbării mediului. Noile condiții de păstrare vor accelera procesul de deteriorare atât prin modificarea bruscă a parametrilor de microclimat cât și prin apariția unor noi factori de deteriorare (de exemplu produsii de descompunere ai corpului uman în cazul mediilor de înhumare). Astfel umiditatea noului mediu (sol uscat sau umed), pH-ul (sol bazic sau acid), potentialul redox (sol oxidant sau reducător), acțiunea noilor factori de deteriorare, vor constitui cauze potențiale ale degradării acestor obiecte, specifice fiecărui material. Fiind însă ținute mult timp în aceste condiții de microclimat, obiectele tind să ajungă, la un moment dat, la o stare de echilibru față de acest mediu.

Scoaterea la suprafață a textilelor, după un timp care poate fi, uneori, chiar foarte îndelungat, le produce acestora un al doilea șoc datorită schimbării condițiilor de mediu. Atunci starca de echilibru încetează, iar acțiunea noului mediu poate fi atât de puternică, asupra unora dintre ele, încât, dacă nu se iau imediat măsuri de precauție, pot apărea într-un timp destul de scurt degradări grave sau chiar distrugerii definitive.

Contăs și pălărie

Astfel de probleme au apărut și în cazul a două piese vestimentare - un contăs și o pălărie - descoperite cu ocazia cercetărilor arheologice efectuate la fostul ansamblu de arhitectură medievală Sf. Sava din Iași, într-o criptă a bisericii. Seismul din martie 1977 a surprins lucrările de cercetare arheologică, provocând distrugerea elementelor de construcție ale criptei și a conținutului funerar al acesteia. Accesul fiind blocat datorită avarierii clădirii, degajarea a fost posibilă abia după circa o lună, timp în care piesele s-au deshidratat, necesitând pe parcurs lărgirea gamei de intervenții (figurile 6.1, 6.3.).



Figura 6.1 *Contășul înainte de efectuarea procesului de conservare - restaurare*



Figura 6.2 *Contășul după efectuarea procesului de conservare - restaurare*



Figura 6.3 *Pălăria înainte de efectuarea procesului de conservare - restaurare*



Figura 6.4 *Pălăria după efectuarea procesului de conservare - restaurare*

Analizele fizico-chimice efectuate în această etapă au evidențiat atât natura cât și starea de degradare a materialelor componente. Tesăturile celor două piese, realizate cu fire de mătase naturală, argint și argint aurit, erau foarte uscate și fragile, prezentând numeroase rupturi și lacune de material, plieri și cute adânci (figurile 6.5, 6.7, 6.9, 6.17), precum și depuneri de săruri, produși de descompunere organică, particule de pământ, produși de coroziune a firului de argint. Aceste depuneri au

determinat o rigidizare accentuată a țesăturilor nepermițând, pentru început, deplierea și cercetarea lor minuțioasă (figurile 6.9, 6.11, 6.13, 6.15). pH-ul materialului textil avea valoarea de 5,5.



Figura 6.5 Contășul înainte de efectuarea operației de curățire – detaliu



Figura 6.6 Contășul după efectuarea operației de curățire – detaliu



Figura 6.7 Contășul înainte de efectuarea operației de curățire – detaliu



Figura 6.8 Contășul după efectuarea operației de curățire – detaliu



Figura 6.9 Fața pălăriei înainte de efectuarea operației de curățire - detaliu



Figura 6.10 Fața pălăriei după efectuarea operației de curățire - detaliu



Figura 6.11 Fața pălăriei înainte de efectuarea operației de curățire - detaliu

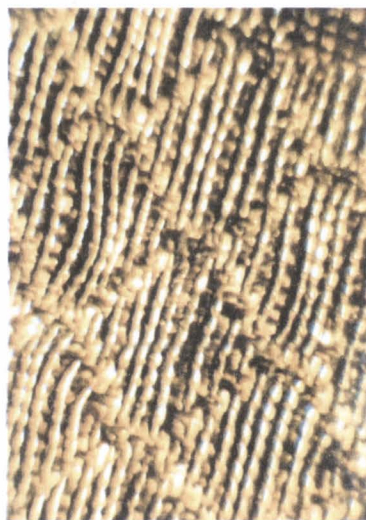


Figura 6.12 Fața pălăriei după efectuarea operației de curățire - detaliu



Figura 6.13 Fața pălăriei înainte de efectuarea operației de curățire - detaliu

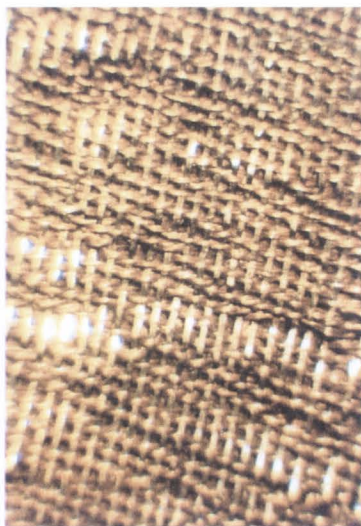


Figura 6.14 Fața pălăriei după efectuarea operației de curățire - detaliu

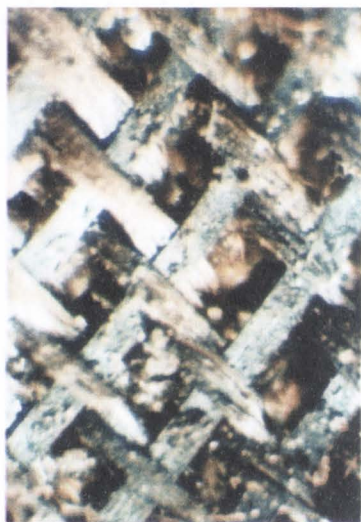


Figura 6.15 Fața pălăriei înainte de efectuarea operației de curățire - detaliu

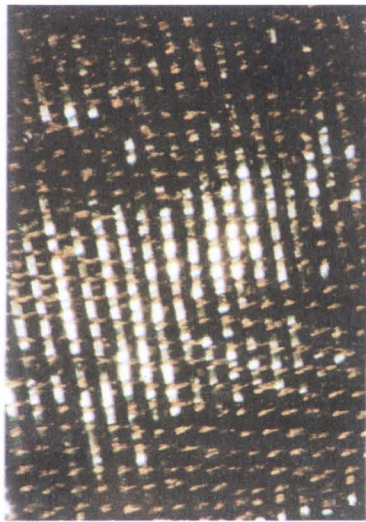


Figura 6.16 Fața pălăriei după efectuarea operației de curățire - detaliu



Figura 6.17 *Pălăria înainte de efectuarea procesului de conservare - restaurare - detaliu*

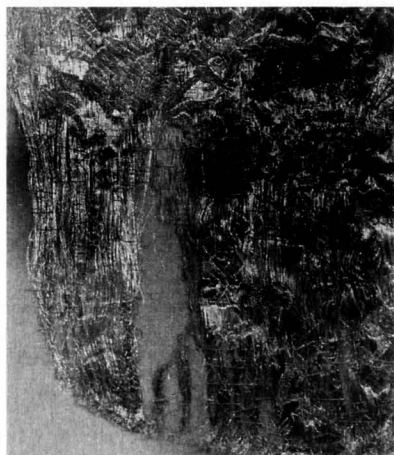


Figura 6.18 *Pălăria în timpul consolidării prin coasere pe un suport textil - detaliu*

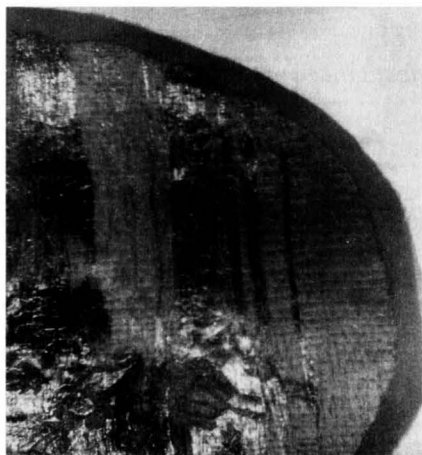


Figura 6.19 *Pălăria după consolidare – detaliu*

Deshidratarea fibrei a contribuit, alături de factorii de degradare din mediul de înhumare, la alterarea, în primul rând, a proprietăților mecanice ale țesăturilor, având drept rezultat final fragilizarea materialului textil.

Este binecunoscut faptul că în condițiile în care conținutul de apă din fibre diferă mult de umiditatea de echilibru, viteza de sorbție este mare și umiditatea acestora se modifică repede. În vecinătatea stării de echilibru sorbția este mai lentă. În condiții de umiditate relativ scăzută a atmosferei, în prima fază de sorbție este legată apa de hidratare, apoi, odată cu creșterea umidității mediului, este legată și apa capilară. În cazul

fibrelor uscate și cu structura fragilizată, pentru stabilirea umidității de echilibru, hidratarea trebuie realizată cu multă precauție, aplicarea ei necesitând un timp mai îndelungat și o mărire gradată a umidității. Nerespectarea acestor considerente poate duce la deteriorarea acestor fibre prin umflarea lor bruscă ca urmare a tensiunilor induse, umflarea având ca efect modificarea structurii și apariția unei puternice anizotropii [16].

De aceea, după detasarea impurităților fixate superficial, faza următoare a constituit-o hidratarea progresivă a țesăturii. Aceasta s-a realizat în 18 etape, prin aplicarea pe fața și reversul țesăturii, de comprese din hârtie de filtru și din tifon, umezite cu soluție apoasă de glicerină. Conținutul de apă al acestor comprese a fost mărit gradat, până la hidratarea corespunzătoare a filamentelor de mătase, țesăturile redobândindu-și parțial elasticitatea, fiind astfel posibilă deplierea și dezasamblarea în părți componente. Desfacerea unor cusături originale a fost impusă de necesitatea întinderii materialului într-un singur plan, în vederea aplicării tratamentelor ulterioare.

Pentru a facilita dislocarea depunerilor ce nu au putut fi îndepărtate prin curățirea mecanică și pentru a completa procesul de hidratare în vederea „ștergerii” blânde a îmbătrânirii fizice, s-au aplicat trei băi de înmuiere cu soluție apoasă de glicerină. Apoi țesăturile, fixate pe plasă de terilen, au fost imersate în baie de Radix saponaria, continuând curățirea prin tamponări ușoare. Au urmat clătiri cu apă distilată și uscarea liberă, în poziție orizontală.

În această fază a curățirii, analizând țesătura organoleptic și prin microscopie, s-a constatat îndepărtarea produsilor de descompunere organică, a sărurilor și a depunerilor de pământ. Testele chimice au pus în evidență prezența, în continuare, a produsilor de coroziune - sulfuri de argint - atât pe firele din argint cât și în structura firelor de mătase. Pentru înlăturarea acestora, corelând proprietățile materialelor componente (mătase, argint și argint aurit) cu starea lor de conservare, s-a decis, pentru țesătura pălăriei, aplicarea băii de complexon iar pentru contăș a băii de argint, după metodologia aplicată de laboratoarele de restaurare din Anglia. pH-ul băilor și timpul de imersie au fost stabilite astfel încât aceste tratamente să nu afecteze caracteristicile și integritatea filamentelor de mătase [94,103].

Au urmat clătiri repetate, cu apă distilată, până la neutralizarea materialului textil. Eliminarea excesului de umiditate s-a realizat pe paturi absorbante din hârtie de filtru. Uscarea țesăturilor s-a efectuat în poziție orizontală, la temperatura camerei, urmărind menținerea atât a stabilității poziționale a firelor în structura țesăturilor cât și a stabilității dimensionale a componentelor croiului.

Ca efect al operațiilor de curățire, firele de mătase și-au recăpătat parțial tușeul și elasticitatea caracteristică, iar cele metalice au redat strălucirea țesăturilor (figurile 6.6, 6.8, 6.10, 6.12, 6.14, 6.16).

Pentru a conferi o rezistență suplimentară, în timp, țesăturilor, s-a decis consolidarea acestora, prin coasere, cu fire fine de borangic, pe un suport textil nou, vopsit în culoarea fondului materialului de consolidat. Pentru contăș s-a ales un batist din bumbac iar în cazul pălăriei s-a optat pentru o țesătură din mătase naturală.

Tensionarea suportului de consolidare și a țesăturii originale a fost stabilită astfel încât, după finalizarea operației de consolidare, în momentul relaxării țesăturilor, să nu apară solicitări suplimentare. De asemenea și tensionarea cusăturilor de prindere este foarte importantă. Dacă acestea sunt prea tensionate ele pot afecta țesătura originală. Dacă cusăturile sunt prea largi ele nu numai că nu vor fi eficiente dar vor permite deplasarea între suport și țesătura originală.

Pentru a diminua discordanțele apărute între țesătura originală și suportul de consolidare vizibil în zona lacunelor de material, s-a realizat pe suportul de consolidare, în aceste zone, un „pat” din fire de mătase, fixat printr-o rețea de fire de borangic. În zonele în care au existat deteriorări mecanice ale țesăturii, s-a insistat pe aranjarea firelor desprinse din ansamblul țesăturii în poziția lor inițială și fixarea lor prin coasere, cu fire din borangic, de suportul de consolidare (figurile 6.18, 6.19).

În cazul pălăriei, datorită degradării avansate a calotei, pentru a conferi un plus de rezistență croiului, s-a impus aplicarea unui al doilea suport de consolidare, din pânză de bumbac.

După consolidarea părților componente, cele două piese au fost reasamblate folosind puncte și fire de coasere identice cu cele originale (figurile 6.2, 6.4).

Giulgiu

Cu ocazia cercetărilor arheologice efectuate la fostul ansamblu de arhitectură medievală Sf. Sava din Iași, a fost descoperit și un giulgiu realizat dintr-o țesătură de mătase naturală, pictată pe o singură față.

Condițiile specifice de păstrare din criptă și ulterior influența nefastă a factorilor noului mediu ambiant - dărâmarea construcției criptei, schimbarea bruscă a microclimatului și menținerea timp îndelungat a unui climat necorespunzător - explică starea avansată de degradare a giulgiului în momentul intrării în laborator (figura 6.20).



Figura 6.20 *Giulgiul înainte de efectuarea procesului de conservare-restaurare*



Figura 6.21 *Giulgiul după efectuarea procesului de conservare - restaurare*



Figura 6.22 *Pictura giulgiului înainte de consolidare și curățire – detaliu la stereolupă*



Figura 6.23 *Pictura giulgiului după curățire - detaliu la stereolupă*



Figura 6.24 *Giulgiul înainte de efectuarea operației de curățire – detaliu la stereolupă*

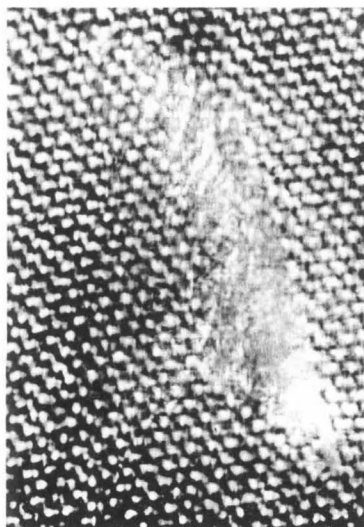


Figura 6.25 *Giulgiul după efectuarea operației de curățire - detaliu la stereolupă*

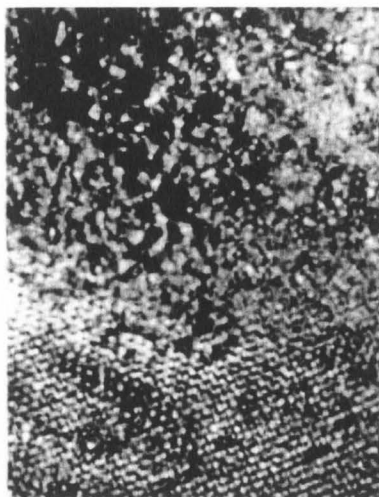


Figura 6.26 Giulgiul înaintea efectuării operației de curățire - detaliu la stereolupă



Figura 6.27 Giulgiul după efectuarea operației de curățire - detaliu la stereolupă

Țesătura era foarte uscată și fragilă, prezentând rupturi și lacune de material, plieri și cute adânci, depuneri de săruri, de produși de descompunere organică și de particule de pământ (figurile 6.22, 6.24, 6.26). Analizele fizico-chimice au pus în evidență și starea avansată de degradare a zonelor pictate. Aderența stratului de pictură la suportul textil era mult diminuată astfel încât în anumite zone acesta era desprins de suportul de mătase și pulverizat. Pasta cu care a fost executată pictura are în compoziție un liant de origine animală, solubil în apă și insolubil în alcool. Testele efectuate au evidențiat stabilitatea culorilor în soluție hidroalcoolică (80%).

În cazul acestei piese textile nu s-a urmărit reconstituirea zonelor lipsă sau redarea culorilor, ci stabilizarea picturii existente și conservarea suportului textil. De aceea tratamentul ce urma să fie aplicat trebuia să rezolve în primul rând problema consolidării stratului de pictură și apoi aceea a curățirii, deplierii și relaxării țesăturii de mătase [93].

După detașarea depunerilor fixate superficial de suportul textil, a urmat operația de curățire cu soluție hidroalcoolică aplicată în trei etape, la interval de o săptămână. Curățirea s-a efectuat prin tamponări ușoare, insistând mai mult în zonele în care țesătura nu era pictată. În această fază, tratamentul a avut ca efect înlăturarea parțială a depunerilor, atenuarea șifonărilor și cutelor țesăturii de mătase.

Continuarea curățirii, deplierii și relaxării țesăturii, a impus aplicarea unui tratament umed, condiționat însă de stabilizarea picturii. Prin pensularea pe suprafața pictată a unei soluții de 5% nylon, solubil în alcool, s-a realizat formarea

unei pelicule de nylon (invizibilă cu ochiul liber, cu grad mare de flexibilitate), cu rol de stabilizare a stratului de pictură.

Tratamentul aplicat în continuare giulgiului a constat în poziționarea acestuia între straturi de hârtie japoneză, umezite periodic cu apă distilată, realizându-se astfel hidratarea și relaxarea treptată a țesăturii, atenuarea șifonărilor și cutelor, fără deteriorarea filamentelor de mătase.

Îndepărtarea completă a impurităților și întinderea țesăturii s-au efectuat printr-o operație de curățire umedă cu soluție de Radix saponaria (figurile 6.23, 6.25, 6.27).

Pentru a conferi o stabilitate suplimentară în timp țesăturii, aceasta a fost impregnată cu o soluție de 5% carboximetil-celuloză de sodiu (figura 6.21).

Comisia de restaurare întrunită a decis păstrarea în depozit a giulgiului în această stare de conservare, stabilizată din punct de vedere fizico-chimic, continuarea operațiilor de restaurare urmând să se facă ulterior.

Învelitoare de cap

Un alt obiect aflat pe lista preocupărilor din cadrul laboratorului de restaurare a fost cel descoperit în timpul lucrărilor de cercetare arheologică efectuate în anii 1974-1975 la fosta mănăstire Dobrovăt. Acesta reprezintă o învelitoare de cap ce a fost găsită pe craniul unui înhumat din necropola de la interiorul pronausului bisericii, mormântul datând din sec XVI-XVII (datare conferită de cele două monede descoperite in situ precum și de observațiile stratigrafice) (figura 6.28).

Învelitoarea de cap a fost realizată prin tehnica de împletire a firelor și apoi a fost atașată, prin coasere, pe o țesătură fină din mătase naturală, din care s-au păstrat câteva fragmente (de aproximativ 1 cm²).

Analizele fizico-chimice au relevat faptul că firele componente erau realizate din benzi metalice înguste din aur sau din argint, înfășurate pe un miez textil de mătase naturală.

Materialul textil era foarte uscat și fragil, prezentând depuneri aderente de pământ, de săruri, de produși de coroziune a firului de argint, de produși de descompunere a craniului (figurile 6.32, 6.34). De fapt materialul textil era încorporat în acești produși, formând împreună o masă dură ce nu permitea deplierea și studiul amănunțit. Miezul textil al firelor lipsea în proporție de 85% iar cel prezent era într-o stare avansată de degradare, rezistența mecanică a piesei fiind asigurată de bentița de aur și de argint.

După detașarea impurităților fixate superficial, s-a realizat hidratarea progresivă a materialului textil și a depunerilor foarte aderente, prin aplicarea de comprese din tifon umezite cu soluție apoasă de glicerină (figura 6.29). Pe parcursul operației de hidratare au fost îndepărtate impuritățile a căror aderență la suportul piesei se diminuase.

Pentru a facilita dislocarea depunerilor foarte aderente, materialul textil a fost imersat, într-o primă etapă, în baie de înmuiere cu soluție apoasă de glicerină, timp

de trei ore, și apoi într-o baie de *Radix saponaria*, continuând curățirea prin tamponări ușoare. Au urmat clătiri cu apă distilată și uscarea liberă, în poziție orizontală.

În această etapă, analizând țesătura organoleptic și prin microscopie, s-a constatat faptul că tratamentul aplicat a realizat o îndepărtare a depunerilor de pământ, a sărurilor și a unor produși de descompunere organică. Testele chimice efectuate au evidențiat prezența, în continuare, a produșilor de coroziune a argintului (sulfuri de argint) și a celor de descompunere a craniului, produși care erau încorporați în contextura piesei, rigidizând-o foarte mult, nepermițând deplierea și aducerea ei în poziție plană.

Pentru înlăturarea acestor produși s-a decis folosirea băii de argint, urmată de clătiri repetate cu apă distilată (figurile 6.33, 6.35) [98]. Aceste curățiri au avut ca efect redobândirea flexibilității caracteristice unei țesături, permițând astfel deplierea piesei (figura 6.30).

În această fază materialul textil avea rezistența mecanică mult diminuată iar majoritatea elementelor componente ale motivelor ornamentale erau dispersate. De aceea s-a decis consolidarea prin coasere, cu fire din borangic, pe un suport din bumbac vopsit la culoarea suportului original. Consolidarea s-a efectuat simultan cu reconstituirea motivelor ornamentale, prin fixarea elementelor dispersate în poziția inițială, făcând analogie cu zone în care aceste motive s-au păstrat integral (figura 6.31).



Figura 6.28 *Învelitoarea de cap, înainte de efectuarea procesului de conservare - restaurare*



Figura 6.29 Învelitoarea de cap, aspect din timpul hidratării

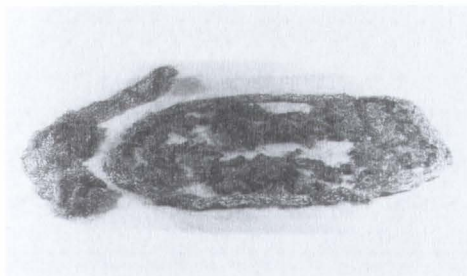


Figura 6.30 Învelitoarea de cap, după curățire



Figura 6.31 Învelitoarea de cap, după efectuarea procesului de conservare - restaurare



Figura 6.32 Învelitoarea de cap, înainte de efectuarea operației de curățire – detaliu



Figura 6.33 Învelitoarea de cap, după efectuarea operației de curățire - detaliu



Figura 6.34 Învelitoarea de cap, înainte de efectuarea operației de curățire – detaliu



Figura 6.35 Învelitoarea de cap, după efectuarea operației de curățire - detaliu

Restaurarea, realizată cu migală și atenție, a conferit acestei piese valente noi, încărcătura istorico-documentară și artistică fiind astfel restituită deopotrivă publicului vizitator și cercetării muzeologice.

BIBLIOGRAFIE

1. Alfred Leix, *Trades Routes of the Middle Ages* Ciba Revue.nr. 10, 1938
2. Berducou M, *Introduction a la conservation archéologique*, La conservation en archéologie, Ed. Marie Berducou, Paris, 1990
3. Ballard W. Mary, Koestler J. Robert, Indictor Norman – *Recent Results Concerning the Degradation of Historic Silk Flags*, ICOM, 9th Triennial Meeting, Dresden, 1990, pg 277-282
4. Ballard M., Koestler R.J., Blair C., Santamaria C., Indictor N. – *Historic Silk Flags from Harrisburg*, în: ACS Symposium Series, 410, 1989, pg. 134-143
5. Becker A. Mary, Mahoney D.V., Lenhart P.G., Eby R.K., Kaplan D., Adams W. Wade – *X-ray Moduli of Silk Fibers from Nephila Clavipes and Bombyx mori*, in: Silk Polymers, Materials Science and Biotechnology, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, pg. 185-195
6. Becker A. Mary, Tuross Noreen – *Initial Degradative Changes Found in Bombyx mori Silk Fibroin*, in: Silk Polymers, Materials Science and Biotechnology, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, pg. 252-269
7. Becker A. Mary, Tuross Noreen – *Silk Deterioration Characterized by Biochemical Techniques: A Case Study of the First Ladies' Gowns*, in: Silk, Ed. by the Harpers Ferry Regional Textile group, 1992, pg 27
8. Becker A. Mary, Magoshi Yoshito, Sakai Tetsuya and Tuross C. Noreen – *Chemical and Physical Properties of Old Silk*, Studies in Conservation 42, 1997, pg. 27-37
9. Becker A. Mary, Hersh S.P., and Tucher P.A. – *The Stabilization of Silk to Light and Heat: Screening of Stabilizers*, in: ACS Symposium Series 410, 1989, pg. 94-107
10. Becker A. Mary, Wilman Polly, Turros C. Noreen – *The U.S. First Ladies Gowns: A Biochemical Study of Silk Preservation*, Journal of the American Institute for Conservation, vol. 34, nr.2, 1995, pg. 141-152
11. Becker A. Mary, Hersh S.P., Tucker P.A., Waltner A.W. – *The Influence of Tin Weighting Agents on Silk Degradation*, (Part I), ICOM, 8th Triennial Meeting, Sydney, 6-11 September, 1987, pg. 339-344
12. Beliş Vladimir – *Tratat de Medicină Legală*, vol.II, Editura Medicală, București, 1995
13. Beliş Vladimir, Dermegiu Dan, Popescu Ionuț – *Determinarea Intervalului postmortem – I.P.M. (Partea I)*, Revista de Medicină Legală, vol.II, nr.1, 1994, pg.38-45
14. Blașcu V. – *Tehnici speciale de investigare a materiilor prime textile*, Ed. B.I.T., Iași, 1997
15. Blașcu V. – *Metode speciale de investigare a materiilor prime textile*, Ed. B.I.T., Iași, 1997
16. Booth J.E. – *Principles of Textile Testing*, Third Edition, 1968
17. Borasky Rubin – *Ultrastructure of protein fibers*, Edited by Boraski R., Academic Press, New York and London, 1963
18. Brandi Cesare – *Teoria restaurării*, Ed. Meridiane, Bucuresti, 1996
19. Bresee Randall R., Chandrashekar Venkatramana, Jones Byron W. – *Age Determination of Textiles from Single – Fiber Creep Measurements*, in: *Historic Textiles and Papers Materials: Conservation and Characterization*, American Chemical Society, Washington DC, 1986, pg. 19-40
20. Bresee Randall R., Goodyear G. Elizabeth – *Fractography of Historic Silk Fibers*, in: *Historic Textile and Paper Materials: Conservation and Characterization*, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 212, Washington DC, 1986, pg. 95-109
21. Brown E. Alfred, Menkart John – *Physical, Chemical and Mechanical Properties of Protein Fibers*, Edited by Boraski R., Academic Press, New York and London, 1963
22. Calvert Paul – *The spinning of silk*, in: Nature 315, nr. 6014, 1985, pg. 17-18
23. Chavan R.B. & Nalankilli G. – *Observations on the estimation of amino groups in silk using ninhydrin reaction*, in: Indian Journal of Fiber & Textile Research, vol. 18, September, 1993, pg. 129-134
24. Chiriac V. – *Finisarea termică și higrotermică a confecțiilor textile*, Ed. Tehnică, București, 1989
25. Chopra Sheckal & Gulrajani M.L. – *Comparative evaluation of the various methods of degumming silk*, in: Indian Journal of Fiber & Textile Research, vol. 19, June 1994, pg. 76-83

26. Colonna Gian Maria – *Metodi per la valutazione dello stato di conservazione di manufatti in seta*, în: Dipinti Su Tela; Metodologie d'indagine per i supporti cellulosici, Ed, Nardini, Firenze, 1993, pg. 45-60
27. Crighton J.S. – *Textile Conservation*, în: *Polymers in Conservation*, Edited by M.S. Aleen, M. Edge and C.V. Horie, pg. 82
28. Cronyn J.M. – *The Elements of Archaeological Conservation*, Ed. by Routledge, London and New York, 1996
29. Cox Crews Patricia – *The Fading Rates of some Natural Dyes*, *Studies in Conservation*, 32, 1987.
30. Davidescu David, Davidescu Velicia – *Agrochimie Horticolă*, Editura Academiei Române, București, 1992
31. Dăescu C. – *Materiale fibroase naturale*, Ed. Helicon, Timișoara, 1996
32. Deleanu H. – *Îngreunarea mătăsii naturale*, Institutul de documentare tehnică. București, 1955
33. Derobert L., – *Medicine legale*, Flammarion medecine-sciences, 1974, Paris.
34. Dinu M. – *Contribuții la înțelegerea îmbătrânirii fizice a fibrelor poliamidice*, în : *Industria Ușoară*, 31, 1980, pg. 71-73
35. Dickerson E. Richard, Geis Irving – *Structure et action des protéines*
36. Dumitrescu S., Dărăngă M. – *Fizica polimerilor*, Rotaprint, Iași, 1989
37. Dyke S.F., Floyd A.J., Sainsbury M. and Theobald R.S. – *Organic Spectroscopy*, Penguin Books, Middlesex, 1971
38. Emsley J.M., Feeney J. and Sutcliffe L.H. – *High Resolution N.M.R. Spectroscopy*, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1965
39. Enomoto, Mutsumi and Setoyama, Koichi – *Determination of yellowness index for silk yellowing and effects of various factors influencing on photo-yellowing*, în: *Journal of the Society of Fiber and Technology*, Japan, 28, nr.4-5, 1972, pg. 147-153
40. Frenkel S. – Problems of the physics of the oriented state of polymers, in: *Oriented Polymer Materials*, Oxford, 1980
41. Fletcher J. C. and Buchanan J.H. – *The Basis of Protein Chemistry*, în: *Chemistry of Natural Protein Fibers*, Ed. John Wiley & Sons, England, 1977
42. Florescu R. – *Bazele muzeologiei*, București, 1994
43. Flury Lemberg Mechthild – *The Care of Historic Fabrics Illustrated by the Grave Garments of Sigismondo Pandolfo Malatesta*, *Conservazione e Restauro dei Tessili*, Convegno Internazionale Como, Ed. C.I.S.S.T. – Sezione Lombardia, Milano, 1980
44. Finch K. and Putnam G. – *Caring for Textiles*, Ed. Barrie & Jenkins Ltd., London, 1977
45. Golikov V.P. – *Spectrophotometric determination of Red and Violet Natural Dyes in Museum Textiles*, ICOM, Committee for Conservation, vol. 1, Sydney, 1987, pg. 369-372
46. Golikov V.P., Vishnevskaya I.I. – *A Comparative Study of the Dyeing Technology in 16-17th Century Persian and Turkish Textiles from Moscow Kremlin Collection*, ICOM, Committee for Conservation, vol. 1, Dresden, 1990, pg. 294-298
47. Golikov V.P. – *Technology of Dyeing Silk by Cochineal Part I. Theoretical Analysis of the Problem and Development of Investigation Methods*, ICOM, Committee for Conservation, vol. 1, Dresden, 1990, pg. 289-293
48. Golikov V.P., Ustinov S.V. – *Complex Experimental Investigation of the Effect of Clearing Compositions on the Fibers and Dyes of Museum Textiles*, ICOM, 8th Triennial Meeting, Sydney, 1987
49. Gerves Veronika – *Studies in Textile History*, Royal Ontario Museum, Toronto, 1975
50. Grigoriu A., Stoichescu L.I. – *Tehnologie chimică textilă*, I.P.I., Rotaprint, 1992
51. Grindea M., Hanganu A., Grigoriu A., Puscas E.L. – *Tehnologia chimică textilă*, Ed. Tehnică, București, 1981
52. Gromina T.N. – *The Influence of Some Restoration Processes on Museum Textile Materials*, ICOM, 8th Triennial Meeting, Sydney, 1987
53. Hansen Eric F., Sobel H. – *Effect of the environment on the degradation of silk: a review*, in *Postprints of the American Institute for Conservation Textile Specialty Group*, Buffalo NY, Textile Specialty Group, Postprints, A.I.C., mtg., 1992, pg. 14-30
54. Hansen, Eric F., Ginell S. William – *The Conservation of Silk with Parylene-C* in ACS Symposium Series, 410, 1989, pg. 108-134
55. Hansen E. – *Evaluation of Parylene - C for Conservation Application: I Accelerated Aging of Modern, Coated Silk*, Internal Report, The Getty Conservation Institute, Two volumes, 1987

56. Hansen E., and H. Sobel – *The Deterioration and Preservation of Silk*, Textiles Speciality Group, American Institute for Conservation 20th Annual Meeting, Buffalo, New York, June 2-7, 1992
57. Hearle J.W.S., Peters R.H. – *Fiber Structure*, Ed. by Hearle J.W.S. and Peters R.H., The Textile Institute Butterworths, Manchester, 1963
58. Henry A. Philippa – *Current Techniques of Ancient Textile Analysis: A Critical Review*, University of Durham, 1994
59. Hersh S.P., Hutchins K. Jane, Kerr Nancy, Tucker A. Paul – *The Soluble Components of Degraded Cellulose*, Conservazione e Restauro dei Tessili, Convegno Internazionale, COMO, Ed. C.I.S.S.T. – Sezione Lombardia, Milano, 1980
60. Hersh S.P., Tucker P.A., and Becker, M.A. – *Characterization of historical and artificially aged silk fabrics*. In book Archaeological Chemistry, American Chemical Society, 1989
61. Hirabayashi K., Yanagi, Y., Kawakami, S., Okuyama, Kenji, Hu, W. – *Degradation of silk fibroin*. Journal of the Sericultural Science of Japan, 56, nr.1, 1987, pg. 18-22
62. Hirabayashi, Kiyoshi – *The deterioration and preservation of silk fabrics*. Scientific Papers on Japanese Antiquities and Art Crafts, 26, 1981, pg. 24-34
63. Hofenk De Graaff, H. Judith – *Cleaning Ancient Textiles*, Conservazione e Restauro dei Tessili, Convegno Internazionale, COMO, Ed. C.I.S.S.T. – Sezione Lombardia, Milano, 1980
64. Honda, Hiroshi – *Storage of silk fabrics in the absence of oxygen*. Senshoshi, 20, nr.4, 1979, pg. 22-27
65. Horswill Merrill, Young A. Raymond – *Characterization and Preservation of Weighted Silk*, in: Silk, Ed. by the Harpers Ferry Regional Textile Group, November 12-13, 1992, pg. 23-26
66. Hours Juliette, – *Les methodes scientifiques dans l'étude de la conservation des oeuvres d'art*, Paris, 1984.
67. Howell David – *Silk Degradation Studies*, in: Silk, Ed. by the Harpers Ferry Regional Textile Group, November 12-13, 1992, pg. 11-12
68. Iizuku, Eisaku – *Silk thread: mechanism of spinning and its mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 41, 1985, pg. 173-185
69. Ifrim S. – *Mătasea naturală*, Ed. Ceres, București, 1998
70. Ifrim S. – *Ce stim despre mătase?*, Ed. Tehnică, București, 1985
71. Ionescu – Muscel I. – *Fibre textile la sfârșit de mileniu*, Ed. Tehnică, București, 1990
72. J.de Graaf A. – *Tensile, Properties and Flexibility of Textile*, Conservazione e Restauro dei Tessili, Convegno Internazionale, COMO, Ed. C.I.S.S.T. – Sezione Lombardia, Milano, 1980
73. Jedrzejewska H. – *Some New Techniques for Archaeological Textiles*, Textile Conservation, Ed. Butterworths, London, 1974
74. Juliette de Boeck – *The Conservation of a Coptic Sprang Cap*, Conservazione e Restauro dei Tessili, Convegno Internazionale, COMO, Ed. C.I.S.S.T. – Sezione Lombardia, Milano, 1980
75. Kaplan D., Adams W. Wade, Farmer B., Vincz C. – *Silk: Biology, Structure, Properties and Genetics*, in: Silk Polymers: Materials Science and Biotechnology, American Chemical Society, Washington, DC 1994, pg. 2-16
76. Karsten Irene Frances – *The Light Stability of Silk. Adhered to Sheer Silk and Polyester Backing Fabrics with Poly (vinyl acetate) Copolymer Adhesives*, Edmonton, Alberta, Fall, 1998
77. Kekedy L. – *Analiza fizico-chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969, pg. 206-299
78. Kerr Nancy – *Understanding the Behavior of Silk: Structure – Property Relationships*, in: Silk, Ed. by Harpers Ferry Regional Textile Group, November 12-13, 1992, pg. 5-9
79. Keyserlingk Michaela – *The Use of Adhesives in Textile Conservation*, ICOM, 9th Triennial Meeting, Dresden, 1990, pg. 307-312
80. Koestler, R. J. – *Identification of dyeing mordants and related substances on textiles fibres*, Studies in Conservation, 30, 1987.
81. Kroschwitz J. Jacqueline – *Polymers: Fibers and Textiles. A Compendium*, Ed. John Wiley & Sons, England, 1978
82. Kuruppillai R.V., Hersh S.P., Tucker P.A. – *Degradation of Silk by Heat and Light*, in: *Historic Textile and Paper Materials: Conservation and Characterization*, American Chemical Society, DC, 1986, pg. 111-127
83. Landi B. Sheila – *The Textile Conservator's Manual - second edition*, Ed. Butterworth _ Heinemann, London, 1992

84. Leene J.E. et al – *Artificial Ageing of Yarns in Presence as well as in Absence of Light and under Different Atmospheric Conditions*, Condensed final report, ICOM conference, Venice, 1975
85. Leminski, Shawna – *Weighted Silk: Identification, Characterization and Photodegradation*, Master Thesis, University of Alberta, 1996
86. Lodewijks J. – *Restoration and Conservation*, Textile Conservation, Ed. Butterworths, London, 1974, pg. 137-153
87. Luca E. și Bârboiu V. – *Analiză structurală prin metode fizice*, vol. 1, Ed. Academiei R.S.R., București, 1984
88. Lucas, F.J., Shaw, T.B., and Smith S.G. – *The chemical constitution of some silk fibroins and its bearing on their physical properties*, The Journal of the Textile Institute, vol.46
89. Magoshi Jun, Magoshi Yoshiko, Nakamura Shigeo – *Mechanism of Fiber Formation of Silkworm*, in: Silk Polymers. Materials Science and Biotechnology, American Chemical Society, Washington, DC 1994, pg. 292-310
90. Magoshi, Jun – *Physical properties and structure of silk. 9. Liquid crystal formation of silk fibroin*. *Polymer Communications*, 26, nr.2, 1985, pg. 60-61
91. Mahall K. – *Quality Assessment of Textiles. Damage Detection by Microscopy*, Ed, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993
92. Marian C. – *Tratamentul de laborator al unor fragmente textile provenite din săpături arheologice*, Cercetări Istorice XIV-XV, Iași, 1983-1984, pg. 47-52
93. Marian C. – *Probleme ridicate de restaurarea-conservarea unei piese textile arheologice (giulgiu)*, "Revista Muzeelor", nr. 7, 1984
94. Marian C. – *Probleme ridicate de conservarea și restaurarea unor piese textile arheologice (pălărie și contâș)*, "Ioan Neculce" – Buletinul Muzeului de Istorie a Moldovei, nr.1, Iași, 1995, pg. 155-163
95. Marian C. – *Degradarea textilelor de muzeu*, – Referat de doctorat 1996,
96. Marian C. – *Problematika restaurării și conservării textilelor arheologice* – Referat de doctorat, 1997
97. Marian C. – *Metode și procedee de restaurare - conservare* – Referat de doctorat, 1997
98. Marian C. – *Problematika restaurării și conservării unei piese textile arheologice (învelitoare de cap)*, Sesiunea Internațională de Conservare-Restaurare, Ed. Muzeului Sătmărean, Satu-Mare, 1997, pg. 248-255
99. Marian C. – *Studii de microscopie electronică privind comportarea la rupere a fibrei de mătase naturală*, Revista română de textile – pielărie, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, nr. 1-2, 1999, pg. 89-96
100. Marian C., Grigoriu A. - *Remarks Concerning the Evaluation of the Degradation Condition in Natural Silk Fibers*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, secția Textile – Pielărie, nr. 2, 1999, pg. 105-111
101. Marian C., Airinei A. – *Comportarea termică a unor probe de mătase prelevate din săpături arheologice*, Revista română de textile – pielărie, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, nr. 3-4, 1999, pg. 88-95
102. Marian C. – *From Discovery to Display – the Conservation of an Archaeological Hat*, vol. Simpozionului "Dimensiune Europa", Convegno Internazionale, Italia, Editura ABACO, 1999
103. Marian C. – *Considerații privind degradarea textilelor arheologice – posibilități și soluții de restaurare*, vol. Simpozionului național "Monumentul – Tradiție și viitor", Iași, 8-11 sept., 1999, pg. 163-169
104. Marian C. – *Considerații privind mecanismul formării fibrei de mătase naturală*, Revista Muzeelor, nr. 5-6, 1999, pg. 29-36
105. Marian C. – *Caracteristicile structurale ale unor textile arheologice*, Revista Muzeelor, nr. 3-4, 1999
106. Marian C. – *Posibilități de degradare și de conservare ale textilelor arheologice provenite din medii diferite de înhumare*, P.E.U.C.E. – XIII, Conservare – Restaurare, Tulcea, 2000
107. Marian C., Ciocoiu M., Bârboiu V. – *Studies on Archaeological Silk Degradation*, vol. Conferinței Internaționale "EMÖ 2000", tom IV, Bulgaria, 2000, pg. 91-97
108. Marian C., Ciocoiu M – *Aspects of the Fracture Behavior of Natural Silk*, 4th International Conference "TEXSCI 2000" – Czech Republic, 12-14 iunie, 2000, pg.48-52
109. Marian C., Ciocoiu M, Vlad Ana Maria – *Caracterizarea microscopică a modificărilor structurale suferite de filamentele de mătase naturală în condițiile mediilor de înhumare*, volumul simpozionului internațional Restaurare 2000, Editura Venus Iași, pg. 96-102
110. Marian C., Ciocoiu M – *Cercetări referitoare la prezența metalelor pe țesăturile de mătase naturală*, Revista română de textile-pielărie, Universitatea Tehnică Gh. Asachi Iași, 2000, pg. 96-102

111. Marian C., Ciocoiu M – *Microscopic Study of the Structural Changes Undertaken by Archaeological Silk Fibers*, Textiles Newsletter, ICOM Italia 2001 (sub tipar)
112. Mălcomete O. – *Fibre textile*, Ed. Fundației "Gh. Zane", Iasi, 1995
113. McCaffrey M. Lana – *Some Theory Behind Silk Degradation and Stabilization*, în: Silk, Ed. by the Harpers Ferry Regional Textile Group, November 12-13, 1992, pg. 15-21
114. Moldoveanu A. – *Conservarea preventivă a bunurilor culturale*, București, 1999
115. Morrison Lynn – *The Treatment Mounting and Storage of a large Group of Archaeological Textile Fragments*, ICOM, 8th Triennial Meeting, Sydney, 1987
116. Mantering Ulla, Peacock Elisabeth – *A note on mineral-preserved textiles from cemetery at Norre Sandegard Vest*, Bornholm, Denmark. Archeological textiles newsletter, 1998.
117. Nadiger, G.S., Bhat, N.V. and Padhye, M.R. – *Investigation of amino acid composition in the crystalline region of silk fibroin*. Journal of Applied Polymer Science, 30, 1985, pg. 221-225
118. Nakamura Shigeo, Magoshi Jun, Magoshi Yoshiko – *Thermal Properties of Silk Proteins in Silkworms*, în: *Silk Polymers. Materials and Biotechnology*, American Chemical Society, Washington, Dc 1994, pg. 211
119. Neag Grigore – *Depoluarea solurilor și a apelor subterane*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj, 1997
120. Needles L. Howard, Regazzi E. Marilyn – *Burial - Induced Color Changes in Unmordanted and Mordanted Alizarin - Dyed Cotton and Wool Fabrics*, ICOM, 8th Triennial Meeting, Sydney, 1987, pg. 403-406
121. Needles L. Howard, Cassman Vicki and Collins J. Martha - *Mordanted, Natural - Dyed Wool and Silk Fabrics: Light and Burial - Induced Changes in the Color and Tensile Properties*, în: *Historic Textile and Paper Materials: Conservation and Characterization*, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 212, Washington, DC 1986, pg. 199-210
122. Nenitescu C.D. – *Chimie organică*, vol. 1 și 2, ediția VIII, Ed. Didactică și Pedagogică, 1980
123. Nicolescu C. – *Muzeologie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979
124. Nishi, Hisami – *Yellowing of silk and its structure*. Journal of Sericultural Science of Japan, 43, nr.2, 1978, pg. 119-128
125. Otterburn M.S. – *The Chemistry and Reactivity of Silk*, în: *Chemistry of Natural Protein Fibers*, Ed. John Wiley&Sons, New York, 1977
126. Pertegato Francesco – *I Tessili: Degrado e Restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1993
127. Pouchert C.J. and Behnke J. – *The Aldrich Library of N.M.R. Spectra*, vol. 1, Aldrich, 1993
128. Rhee Heasoon, Ballard W.Mary – *Residues of Surfactant on Silk*, ICOM, 10th Triennial Meeting, Washington, DC, 1993
129. Rice W. James – *Principles of Fragile Textile Cleaning*, Textile Conservation, Ed. Butterworths, London, 1974, pg. 32-72
130. Roman M., Freddi G. – *Seta e microscopia elettronica a scansione*, în: *Dipinti sutela; metodologie d'indagine per i supporti celluloseici*, Ed. Nardini, Firenze, 1993
131. Rusanovschi M., Dragnea A. – *Analiza chimică textilă*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1981
132. Rutherford Henry A., and Harris Milton – *Photochemical reactions in silk*. American Dyestuff Reporter, 30, nr.14, 1941, pg. 345-346, 363-364
133. Sawyer G. Linda, Grubb D.T. – *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London, 1987, pg. 155-176
134. Schutz Richard – *Contribution a l'étude de la tenue a la fatigue des fibres textiles*, Thèse de Doctorat d'Etat Es Science, Paris, 1972
135. Season Tse, – *Measuring Silk Degradation*, Historic Textiles and Paper Materials Symposium, 1998, Boston.
136. Sibley, L.R. and Jakes, K.A. – *Survival of protein fibers in archaeological contexts*. *Science and Archaeology*, 26, 1984, pg. 17-27
137. Simons W.W. and Zanger M. – *The Sadtler Guide to the N.M.R. Spectra of Polymers*, Sadtler, Philadelphia, 1973
138. Stanciu E.S., Ivanovici Gh., Ilioni N. – *Metrologia și controlul calității în industria textilă*, Ed. Tehnică, București, 1977
139. Struik, L.C.E. – *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*, Elsevier, New York, 1978
140. Susumu O., and Masao K. – *The decomposition of silk fibroin by sunlight V. On the discrystallization of crystalline part of silk by light*. Journal of the Sericultural Science of Japan, 27, 1958, pg. 367-373

141. Takahashi Yasuhiro - *Crystal Structure of Silk of Bombyx mori*, in: Silk Polymers. Materials Science and Biotechnology, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, pg. 168-175
142. Timár- Balázs Ágnes - *Investigation of Dyes on Hungarian Folk Textiles*, ICOM, Committee for Conservation, vol. I, Sydney, 1987, pg. 421-426
143. Timár- Balázs Ágnes, Eastop Dinah - *Chemical Principles of Textile Conservation*, Ed. Butterworth-Heinemann, England, 1998
144. Tite M.S. - *Methods of Physical Examination in Archaeology*, Ed. by Seminar Press. London and New York, London, 1972
145. Tsukada, Masuhiro, and Hirabayashi, Kiyoshi - *Molecular conformation of Bombyx mori silk fibroin*. Sen-I Gakkaishi, 39, nr.6., 1983, pg. 265-269
146. Thomson G. - *Textiles in the Museum Environment. Textile Conservation*, Ed. Butterworths, London, 1974, pg. 98-113
147. Vasile C., Călugăru E., Stoleriu A. - *Comportarea termică a polimerilor*, Ed. Academiei, București, 1980
148. Vasiliu Oprea C., Constantinescu A., Bărsănescu P. - *Ruperea polimerilor. Teorie și aplicații*, Ed. Tehnică, București, 1992
149. Vasiliu Oprea C., Bulacovschi V., Constantinescu Al. - *Polimeri. Structură și proprietăți*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1986
150. Zahn Joachim - *A la mani_re de ver a soie*, Bayer Farben Revue, nr. 15, 1969
151. Zeronian S.H., Alger K.W., Ellison M.S., Al-Khayatt S.M.- *Studying the Cause and Type of Fiber Damage in Textile Materials by Scanning Electron Microscopy*, in: Historic Textile and Paper Materials: Conservation and Characterization, American Chemical Society, Washington, Dc. 1986, pg. 77-94
152. X X X - *Restaurarea - Știință și Artă*, Muzeul de Artă al R.S.R., București, 1976
153. X X X - *La vie mystérieuse des chefs-d'oeuvre - La science au service de l'art*, Ed. de la Réunion des musées nationaux, Paris, 1980, pg. 205-215
154. Scott Philippa, *Le livre de la soie*, Imprimerie Nationale, Paris, 1993
155. Varron A., *The Lavish Use of Silk among the Ancient Peoples*, Ciba Revue, nr 11, 1938
156. Varron A., *Silk and Stile*, Ciba Revue, nr 11, 1938
157. Varron A., *Silk and Development of Trade*, Ciba Revue, nr 11, 1938
158. Varron A., *The Origins and Rise of Silk*, Ciba Revue, nr 11, 1938
159. Nicolescu C., *Istoria costumului de curte din Țările Române*, Ed. Șt., 1970
160. Avram M. - *Chimie*, vol. I și 2, Ed. Academiei R.S.R., București, 1983

CUPRINS

INTRODUCERE 7

CAPITOLUL 1

ASPECTE ALE CONSERVĂRII ȘI RESTAURĂRII TEXTILELOR ARHEOLOGICE

DIN MĂTASE NATURALĂ 9

- 1.1 Scut istoric al restaurării și conservării obiectelor de patrimoniu 9
- 1.2 Conceptul de conservare și restaurare 10
- 1.3 Principii ale conservării și restaurării textilelor 13
- 1.4 Textilele arheologice – măturii ale trecutului, restituite prezentului prin conservare și restaurare 18
- 1.5 Mătasea naturală de-a lungul timpului 21
- 1.6 Tesăturile de mătase naturală – realizare tehnică și creație artistică 25

CAPITOLUL 2

MECANISMUL BIOGENEZEI FILAMENTULUI DE MĂTASE NATURALĂ 31

- 2.1 Considerații generale 31
- 2.2 Formarea filamentelor mătăsii naturale 32
- 2.3 Fibroina - proteină predestinată să formeze fibre 33

CAPITOLUL 3

ASPECTE PRIVIND ÎMBĂTRÂNIREA TESĂTURILOR DE MĂTASE NATURALĂ 37

- 3.1. Îmbătrânirea fizică 37
 - 3.1.1. Considerații generale 37
 - 3.1.2 Efecte ale îmbătrânirii fizice asupra tesăturilor de mătase naturală 38
- 3.2 Îmbătrânirea chimică 38
 - 3.2.1 Considerații generale 38
 - 3.2.2 Procesul degradării tesăturilor de mătase naturală în condițiile mediului ambiant 39
 - 3.2.2.1 Degradarea termică 40
 - 3.2.2.2 Fotodegradarea 44
 - 3.2.2.3 Degradarea mecanochimică 47
 - 3.2.2.4 Degradarea biologică 48

CAPITOLUL 4

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA MEDIILOR ARHEOLOGICE ASUPRA

TESĂTURILOR DE MĂTASE NATURALĂ 49

- 4.1 Considerații generale asupra relației mediu arheologic - textile 49
- 4.2 Influența agenților din mediile arheologice asupra degradării/conservării textilelor 53
 - 4.2.1 Agenți de deteriorare prezenți în mediile arheologice 53
 - 4.2.2 Condiții favorabile conservării în mediile arheologice 58
- 4.3 Specificitatea mediului arheologic – factor determinant al conservării/degradării textilelor 60
 - 4.3.1 Prođuși de descompunere în mediile de înhumare 60
 - 4.3.2 Condiții de umiditate excesivă 61
 - 4.3.3 Prezența metalelor în mediile arheologice 62
 - 4.3.4 Solicitări termice 65
 - 4.3.5 Condiții de formare a impresiunilor 66
 - 4.3.6 Închetae, salinitate și deshidratare 67
- 4.4 Studii referitoare la prezența metalelor pe tesăturile de mătase naturală 68
 - 4.4.1 Considerații generale privind influența elementelor metalice asupra degradării tesăturilor din mătase 68
 - 4.4.2 Identificarea metalelor și a altor elemente din tesăturile arheologice de mătase naturală 70
 - 4.4.2.1 Experimentări în fluorescență de raze X 70
 - 4.4.2.2 Experimentări cu metoda EDAX 72

CAPITOLUL 5

CERCETĂRI PRIVIND EVALUAREA STĂRII DE DEGRADARE A

MĂTĂSII NATURALE ARHEOLOGICE 74

- 5.1 Aspecte generale 74

5.2 Analiza prin metode microscopice a filamentului de mătase naturală
arheologică 74

5.2.1 Studii de microscopie electronică privind caracterizarea zonelor de rupere a
filamentului de mătase naturală arheologică 75

5.2.1.1 Considerații generale despre ruperea polimerilor 75

5.2.1.2 Cercetări privind comportarea la rupere a filamentului de mătase naturală 76

5.2.1.2.1 Aspecte generale 76

5.2.1.2.2 Ruperea filamentului de mătase naturală îmbătrânită accelerat 78

5.2.1.2.3 Ruperea filamentului de mătase naturală arheologică 78

5.2.2 Caracterizarea microscopice a modificărilor structurale suferite de
filamentul de mătase naturală arheologică 85

5.2.2.1 Aspecte generale 85

5.2.2.2 Studii de microscopie optică 85

5.2.2.3 Studii de microscopie electronică 87

5.3 Analiza fizico- chimică a mătăsii naturale arheologice 90

5.3.1 Analiza compoziției în aminoacizi 90

5.3.2 Teste de solubilitate 94

5.3.3 Determinarea masei moleculare 95

5.3.4 Analiza prin difracție de raze X 96

5.3.5 Comportarea termică a filamentului de mătase naturală 99

5.3.6 Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară 104

5.3.6.1 Analiza RMN a probei martor 104

5.3.6.2 Spectrele RMN ale probelor arheologice 107

5.3.7 Spectroscopia de absorbție în infraroșu 108

5.3.7.1 Spectrul IR al probei martor și atribuirea benzilor 108

5.3.7.2 Spectrele IR ale probelor arheologice 112

5.3.8 Spectroscopia de absorbție în ultraviolet 112

5.4 Concluzii privind evaluarea stării de degradare a mătăsii naturale arheologice 115

CAPITOLUL 6

DIAGNOSTICARE A STĂRII DE DEGRADARE ȘI SOLUȚII DE CONSERVARE ȘI
RESTAURAREA PENTRU TEXTILE ARHEOLOGICE DIN MĂTASE NATURALĂ 117

Contas și pălărie 117

Giulgiu 124

Învelitoare de cap 127

BIBLIOGRAFIE 131

Tehnoredactor: Leonard Lunguleac
Coperta: Lucian Săcrieru
Tiparul executat la Tipografia mitropolitană TRINITAS

În peisajul literaturii de specialitate, o asemenea lucrare ne lipsea cu desăvârșire. Remarci asupra conservării-restaurării textilelor în general există în bibliografiile tuturor țărilor, de asemenea există analize pertinente și asupra materialului arheologic de natură organică, multe însă vizând aspecte particulare interpretate fie de chimiști, fie de istorici sau conservatori cu formații de bază foarte diverse. Faptul că într-o singură lucrare sunt întrunite toate perspectivele de analiză într-o abordare multicriterială este deja un demers curajos și eficient în plan teoretic.

Istoric de artă dr. Ana Bârcă

