

# EXTINDEREA METODEI DE CURĂȚIRE A BRONZURILOR ARHEOLOGICE ASUPRA ALTOR CĂTEGORII DE METALE

de GHEORGHE NICULESCU  
CARMEN COLȚOȘ și  
EMIL CORNELIU CHIVULESCU

În prima fază a lucrării noastre "Metodă de curățire a bronzurilor arheologice" elaborată în cadrul planului de cercetare din anul 1979, ne-am propus să experimentăm o metodă nouă de curățire a bronzurilor arheologice care mai au miez metalic, metodă care să permită înlăturarea totală a produșilor de coroziune.

În acest scop am folosit un acid organic și anume: acidul lactic  $C_3H_6O_3$  ( $CH_3-HCOH-COOH$ ).

În primă etapă am verificat eficiența metodei propuse și am stabilit concentrația optimă de lucru. Am preparat un număr de opt probe pentru experimentare din etaloane de bronz cu următoarea compoziție: Cu=84,85% ; Zn=4,40% ; Pb=2,25% ; Sn=7,58%. Probe, de dimensiuni 5 x 5 mm, au fost încastrate în rășină epoxidică pentru probele metalografice și experimentări.

După șlefuire aceste probe au fost atacate cu clorură cuprică -  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , conform metodei propuse de S. Angelucci și colaboratorii ("Studies in conservation", vol.23 nr.4, 1970, p.147-157), pentru obținerea unei coroziuni neuniforme, asemănătoare coroziunii ce se formează în mod natural pe piesele arheologice, așa numita "pitting corrosion".

Probele astfel preparate au fost introduse în acid lactic 1, 3, 5 și 10%, cu și fără adăos de inhibitor, gelatină 0,2%.

În urma observațiilor s-a stabilit că rezultatele cele mai eficiente au fost la concentrația de 5% acid lactic cu inhibitor.

Considerându-se că rezultatele au fost cele așteptate s-a trecut la experimentarea metodei pe obiecte arheologice.

Prima încercare a fost efectuată pe un fragment de secară din epoca bronzului, cu dimensiunile 12 x 3 x 0,5 cm, descoperită într-o urnă funerară. Ca aspect general era acoperită cu produși de coroziune specifici bronzului, depuneri de sol și urme de ardere.

După o imersie de 2h în soluție de acid lactic 5% cu inhibitor, la o periere ușoară sub jet de apă, cu perie din bronz, s-a realizat îndepărtarea produșilor de coroziune aderenți pe o zonă de aproximativ 30% din suprafața totală. S-a repetat operațiunea și după o oră și jumătate de imersie s-a obținut o curățire a suprafeței totale de aproximativ 50%. La a treia imersie nu au rămas produși de coroziune - cuprit - decât în zonele mai puțin accesibile și care au fost ajutate mecanic cu freză dentară. După a patra imersie, tot de o oră și jumătate, și periere sub jet de apă, obiectul era complet curățat și cu suprafața netedă, ceea ce e

condus la hotărârea de a se încheia tratamentul. Au urmat operațiunile de neutralizare și peliculizare de protecție cu silvacrom.

Un al doilea obiect testat, fragment de buzdugan din bronz, a fost tratat în prealabil cu complexon (rețeta cunoscută), cu acid sulfuric 20% și încercare de curățire mecanică cu perie din bronz circulară. Obiectul prezenta o depunere grăsoasă, de culoare brun închis, care, prin periere, dobândește un luciu metalic. Pentru a încerca o curățire a obiectului, acesta a fost imersat în acid lactic 5% cu inhibitor, timp de 2 ore, după care a fost periat sub jet de apă cu perie din bronz și s-a constatat că în zonele proeminente a apărut metalul. Observarea la stereomicroscop a relevat persistența clorurilor și carbonaților în zona de fiură sub formă de puncte, care au fost dislocate mecanic sub ste-

După a patra imersie, tot de 2 ore, s-a curățat mecanic zona de rupere, cu periuță din sticlă sub jet de apă. Aspectul general și testele de curături au condus la hotărârea sistării tratamentului și aplicarea metodelor curenți de neutralizare și conservare.

Pentru caracterizarea metodei s-a luat hotărârea efectuării unor teste comparative cu metoda cea mai folosită în rețeaua noastră pentru curățirea bronzurilor, cu complexon. În acest scop s-au ales 4 obiecte: 2 seceri și 2 fragmente de seceri din bronz, care prezentau în mare același aspect și grad de coroziune.

Analiza calitativă prin difracție cu radiații X, la aparatul DRON 2.0, a produsilor de coroziune a relevat prezența atacamitei,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , iar în urme cuprit,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , și calcit,  $\text{CaCO}_3$ .

Prezența cuarțului și a calcitei în produșii de coroziune provine prin înglobarea acestora din sol.

Compoziția bronzurilor a fost determinată prin analiză spectrală în la spectrograful Q 24 cu microanalizorul laser LMA 10.

Examinarea radiografică a indicat o coroziune neuniformă cu zone în care piesele erau strapunse.

Piesele au fost tratate după cum urmează: o seceră și un fragment seceră cu acid lactic 5% cu inhibitor, iar celelalte 2 piese cu complexon, în aceleași condiții de timp, temperatură și prelucrări mecanice.

Tratamentul chimic a durat în total 6 ore, timp în care s-au efectuat perieri sub jet de apă.

Aspectul pieselor demonstrează că sînt diferențe nete atât în ceea ce privește aspectul suprafeței, cît și al gradului de îndepărtare al produșilor de coroziune și anume:

- la piesele tratate cu acid lactic 5% cu inhibitor au fost îndepărtați total produșii de coroziune, iar aspectul piesei este complet neted;
- la piesele tratate cu complexon au mai rămas produși de coroziune în porii piesei, aceasta fiind cu un aspect poros.

Pentru caracterizarea metodei propuse s-au efectuat probe comparative pe suprafețe de  $25 \text{ mm}^2$  la etaloane din bronz șlefuite, care au fost ținute 27 de ore în soluție de acid lactic 5% cu inhibitor și respectiv în complexon.

**Rezultatele comparative privind elementele extrase în acest interval de timp de cele 2 soluții se prezintă astfel :**

	Cu	Zn	Pb	Sn
- acid lactic 5% cu inhibitor	0,095	0,530	0,005	0,055
- complexon	0,165	0,025	0,005	0,002

- cifrele reprezintă unități relative

- cuprul, zincul și plumbul au fost determinate prin absorbție atomică, iar staniul colorimetric după metoda Merck.

Aceste rezultate cantitative trebuie considerate cu oarecare precauție, deoarece la examinarea metalografică s-au constatat deosebiri de aspect al celor două suprafețe, iar aceste diferențe ar putea apărea și datorită unor neomogenități ale structurii aliajului la nivelul suprafețelor imersate în soluția respectivă.

Având în vedere cele constatate și expuse mai sus considerăm că metoda propusă de noi prezintă interes datorită următoarelor avantaje: 1. este eficientă, extrăgând în timp scurt totalitatea produșilor de coroziune ; 2. suprafața rămâne relativ netedă; 3. se folosește un acid slab care nu atacă în mod evident metalul; 4. considerăm că poate fi folosită și pentru obiectele subțiri și fragile ; 5. este o metodă ieftină ; 6. soluția este ușor de preparat; 7. este netoxică pentru operator.

Dintre dezavantaje menționăm : 1. posibilitatea depunerii de cupru pe suprafețele metalice la un timp de imersie ce depășește 2 ore; 2. existența posibilitatea de extracție selectivă a anumitor elemente de aliere al metalului.

Ținând seama de avantajele metodei de mai sus am extins experimentarea acesteia și asupra altor metale și aliaje.

Efectuând teste pe 3 fragmente de obiecte din fier provenite de la șantier arheologice rezultatele nu au fost mulțumitoare, de unde s-a ajuns la concluzia că metoda nu este eficientă pentru îndepărtarea produșilor de coroziune ai fierului.

Teste efectuate pe un număr de 20 monede din argint, cu un procent ridicat de cupru în aliaj, au dovedit că metoda este eficientă nu numai la îndepărtarea combinațiilor cuprului, ci și la îndepărtarea produșilor de coroziune ai argintului.

Metoda a fost aplicată în urma necesității create prin faptul că unii produși de coroziune ai argintului de pe monezi ce au fost găsite într-o așezare ce fusese incendiată nu au putut fi îndepărtați prin metoda de tratare cu acid sulfuric, metoda cea mai uzitată în tratamentul acestui tip de material.

Produsul de culoare neagră, identificat prin difracție cu radiații X ca fiind arseniură de cupru (fișa ASTM 21-279) și arseniură de argint și cupru (fișa ASTM 13-568), a fost îndepărtat cu acid lactic 5% cu inhibitor gelatină 0,2%, după metoda expusă anterior, cu rezultate foarte bune. Este demn de remarcat faptul că produșii de coroziune au fost mult mai ușor de îndepărtat de pe monezile ce nu suferiseră tratamentul

inițial cu acid sulfuric sau soluție alcalină și mai greu după aplicarea unui alt tratament chimic.

În consecință recomandăm în astfel de situații folosirea pentru început a soluției de tratare cu acid lactic, urmînd ca produșii ce nu au fost îndepărtați cu această metodă (de exemplu cuprit, tenorit etc.) să fie ulterior eliminați cu alte metode de tratament. Facem această recomandare avînd în vedere în special faptul că acidul lactic este unul dintre reactivii cei mai puțin agresivi dintre cei folosiți în mod obișnuit în restaurare.

Metoda de curățire cu acid lactic mai poate fi folosită și la obiectele muzeale confecționate din argintan (alpaca). Ne-am orientat în testarea acestei metode și asupra acestui tip de aliaj, avînd în vedere că în muzeele din țara noastră sînt întîlnite numeroase piese din argintan, ca: obiecte de artă decorativă, vase, candelabre, paftale, monturi de obiecte de toaletă, tacîmuri, platouri etc., a căror stare de conservare nu conferă un aspect estetic corespunzător.

În urma cercetărilor efectuate pe acest tip de aliaj, pelicula formată datorită oxidării aliajului și particulelor depuse din atmosferă este îndepărtată de pe piesă cu un efort minim și fără a afecta suprafața piesei, prin metoda propusă.

În concluzie la materialul prezentat, ca rezultat al cercetărilor întreprinse în cadrul laboratorului de restaurare-conservare al Muzeului Național de Istorie al Republicii Socialiste România, recomandăm includerea metodei de curățire cu acid lactic asupra metalelor și aliajelor neferoase în practica curentă a muncii de restaurare ținînd cont de avantajele și limitările expuse mai sus.

## L'EXTENSION DE LA MÉTHODE DE NETTOYAGE DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES SUR D'AUTRES SORTES DE MÉTAUX

### Résumé

Dans l'article on présente une méthode rapide et efficace de nettoyage des objets archéologiques en bronze.

On indique comme agent de nettoyage l'acide lactique en concentration de 5% avec inhibiteur gélatine 0,2%.

On expose les résultats des expériences rendues sur des échantillons détachés des bronzes actuels, sur des objets archéologiques et on les compare avec les résultats obtenus avec la méthode de nettoyage la plus utilisée, celle avec du complexe 111.

La méthode est applicable aussi au nettoyage des objets en argent avec une grande teneur en cuivre.