

INVESTIGAȚII CHIMICE ASUPRA UNEI PIEI ARHEOLOGICE

de ing. MARIA GEBA

Pentru materialele de natură organică venite la restaurare și conservare în Laboratorul zonal Iași un loc important îl ocupă și pielea, fie că provine de la copertile cărților, decor pe diferite piese metalice, accesorii sau componente ale pieselor textile sau din săpături arheologice.

Cercetările arheologice din anii 1967-1976 efectuate la Baia de către Eugenia Neamțu, Vasile Neamțu și Stela Cheptea au dus la descoperirea unor obiecte din piele (pe lângă alte materiale) care atestă că la Baia în sec. al XV-lea prelucrarea pieilor înregistra progrese importante, starea de conservare în care au fost găsite piesele respective demonstrând acest lucru.

Pielea brută este constituită din trei straturi: epiderma, derma și hipoderma (formată din țesut conjunctiv). Dintre acestea numai derma prezintă interes pentru industrie de pieșărie, celelalte două straturi fiind îndepărtate chiar înainte de tăbăcire. Prin reacția dintre collagen (care se găsește în dermă) și materialul tanant pielea este transformată prin tăbăcire într-un produs rezistent, imputrescibil.

Prin analiza chimică a pieilor finite se poate determina natura și calitatea tăbăcirii, precum și metoda de finisare utilizată, ceea ce poate ajuta la datarea crenologică a pieșelor din piele, cunoscând evoluția tehnologiei de prelucrare a pieilor brute.

În prezent există trei metode de tăbăcire a pieilor brute și anume: vegetală, minerală și combinată.

Dintre analizele elocvente pentru determinarea tipului de tăbăcire utilizată la prepararea unei piei menționăm: umiditatea, substanțele grase, cenușa (substanțele minerale totale), substanțele tanante combinate, substanța dermică și substanțele organice solubile. Dintre acestea, substanțele tanante combinate și substanțele organice solubile sînt caracteristice pieșilor tăbăcite vegetal sau combinat.

În cele ce urmează voi prezenta investigațiile chimice efectuate în laboratorul nostru, prezentarea succintă a modului de lucru și interpretarea rezultatelor pentru eșantioanele de piele arheologică provenită de la șantierul Baia și aduse la laborator pentru cercetare și o eventuală restaurare.

Prepararea probelor. În cazul în care proba de analizat este umedă, aceasta se usucă mai întâi la aer, după care se mărunțește prin

tăiere la dimensiuni de 2 x 2 mm și este mai bine ca apoi să fie măcinată într-o moară cu bile. Se omogenizează bine (prin metoda sferturilor), apoi se introduce într-un borcan din sticlă cu închidere ermetică și se păstrează într-un loc ferit de căldură.

Determinarea umidității. Din proba preparată, ca mai sus, se cântăresc 1-2 g material, într-o fiolă de cântărire tarată, cu precizie de 0,002 g. Se ține la etuvă la 100-105°C pînă la greutate constantă (diferența între două cântăriri succesive să nu depășească 0,0004 g).

Calculul umidității se efectuează după formula:

$$U \% = \frac{G - G_1}{G} \cdot 100, \text{ în care}$$

G = greutatea inițială a probei de analizat în g;

G₁ = greutatea finală a probei de analizat (după ce a ajuns la greutate constantă) în g.

Valoarea umidității probelor de piele arheologică de la Baia este de 14%

Determinarea cenușei (substanțe minerale totale). Conținutul în substanțe minerale totale (cenușa) obținute din pielea finită variază atât calitativ, cât și cantitativ, în funcție de tipul de tăbăcire și modul de finisare care a fost utilizat. Deoarece pielea este un produs organic, prin calcinarea acesteia cenușa obținută este constituită în principal din substanțele minerale ce au fost utilizate în procesul de tăbăcire, deci prin analiza calitativă a acesteia se obțin indicațiile necesare privind tehnologia aplicată la realizarea ei.

La pieile tăbăcite mineral, fracțiunea solubilă a cenușei este constituită preponderent din săruri de sodiu, magneziu și calciu, iar fracțiunea insolubilă din aluminiu, crom și în general din metale grele, care provin din sărurile ce însoțesc tanașii minerali, cum sînt SiO₂, Fe₂O₃ etc., iar pe de altă parte din pigmenții minerali ce au fost utilizați.

Menționez că tăbăcirea cu săruri de crom-aluminiu a fost descrisă în sfîrșitul sec. al XIX-lea, pieile astfel obținute avînd calități deosebite.

La pieile tăbăcite vegetal cenușa conține în majoritate săruri solubile de sodiu, magneziu și calciu, sub formă de cloruri, sulfați sau chiar oxizi.

Substanțele tanante vegetale pot fi identificate prin reacții de precipitare și culoare, printre care menționez reacțiile cu gelatină, apă de brom, acetat bazic de plumb, acid sulfuric, aldehydă formică etc., care au fost prezentate în cadrul unei alte comunicări (la simpozionul de restaurare-conservare, Iași, 1980).

Pentru determinarea cenușii totale se cântăresc într-un creuș tarat din platină sau porțelan aproximativ 1 g pielea pregătită cu mai sus, se arde conținutul, apoi este introdus într-un cuptor termoreglabil și se calcinează pînă la greutate constantă la 600 ± 25°C. În unele cazuri, după calcinare proba se cocsifică. În acest caz este uimitor de bine fie cu H₂O₂, fie cu soluție 10% NH₄NO₃ și se recalcează (întîi pe baia de nisip, apoi la cuptor). Dacă proba nu și-a schimbat aspectul

se dizolvă conținutul creuzetului cu apă distilată fierbinte și este filtrat printr-o hîrtie de filtru cantitativă, păstrîndu-se apele de spălare. Se spală filtrul cu apă distilată, după care se arde în același creuzet. După decocsificarea completă se evaporă și apele de spălare (în același creuzet) și se calcinează (la $600 \pm 25^\circ\text{C}$) pînă la greutate constantă.

Calculul cenușii se face după următoarea formulă:

$$\text{Cenușă totală \%} = \frac{G_1 - G_0}{a} \cdot 100, \text{ în care}$$

G_1 = greutatea creuzetului cu cenușă, în g

G_0 = greutatea creuzetului gol, în g

a = greutatea probei luată în lucru, în g

La determinarea cenușei se poate utiliza proba ce a servit la determinarea umidității.

Am determinat conținutul în cenușă al probei de piele arheologică de la Baia și este 18% și al unei probe de piele tăbăcită cu săruri de crom-aluminiu care este de 5,2%.

Valoarea foarte mare a cenușei pentru proba de piele de la Baia, de 18%, poate fi explicată fie de o tanare combinată, lucru foarte puțin probabil pentru o probă din sec. al XV-lea, fie că pielea a reținut diferite săruri din sol în decursul secolelor. Acest lucru poate fi elucidat prin determinarea oxizilor metalici.

Pentru aceste determinări este necesară dezagregarea pielii sau a cenușii acesteia în mediu acid, cu acid sulfuric, cu acid sulfuric și apă oxigenată sau cu acid sulfuric și acid azotic în prezență de acid percloric sau a percloratului de potasiu. Din soluția obținută se determină calitativ sau cantitativ cromul, aluminiul și fierul.

În cazul determinărilor cantitative, atît la greutatea probei luate în lucru, cît și a oeașei se va face corecția de umiditate.

Identificarea fierului am făcut-o cu fericianură de potasiu, a cromului cu benzidină, iar a aluminiului cu alizarină.

Proba de piele arheologică de la Baia a răspuns pozitiv la testul pentru fier și aluminiu.

Concluzionînd, putem spune că analizele menționate mai sus pe probe din piele arheologică pot fi efectuate în toate laboratoarele de investigații chimice din rețeaua muzeistică, deoarece ele necesită atît o aparatură simplă, care intră în dotarea minimă a oricărui laborator, iar reactivii necesari sînt indigeni, iar pe de altă parte, dintr-o singură probă de aproximativ 1 g se pot efectua toate determinările. De asemenea, analizele menționate mai sus vin în completarea testului de substanțe tanante.

Trebuie remarcat faptul că în cazul în care la determinarea calitativă s-a stabilit prezența cromului, aluminiului sau a fierului, se impune efectuarea determinărilor cantitative, pentru a se putea stabili dacă este cazul unei tanări combinate.

În continuare ne propunem să efectuăm și analizele cantitative pentru proba din piele arheologică de la Baia pentru a elucida tipul de tanare al acesteia, deoarece cantitatea mare de cenușă, precum și prezența fierului și a aluminiului ar indica o tanare combinată, lucru puțin probabil pentru sec. al XV-lea.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Platon ș.a., Chimia și tehnologia pieilor, Edit. Tehnică, București, 1966.
2. N. A. Tananaev, Analiza în picături, Edit. Tehnică, București, 1956.
3. L. Salamon și Gh. Schulz, Tehnologia tăbăcirii pieilor, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1963.
4. A. Chiriță ș.a., Analiza de laborator pentru industria de pielărie și blănărie, Edit. Tehnică, București, 1976.

INVESTIGATIONS CHIMIQUES SUR UN ÉCHANTILLON EN CUIR ARCHÉOLOGIQUE

Résumé

On présente quelques méthodes d'analyse du type de tannage utilisées pour les objets en cuir d'intérêt muséal et archéologique.

Parmi les méthodes recommandées il y a la détermination de l'humidité, de la cendre (les substances minérales totales), l'identification du Fe, Cr et Al.

On rappelle aussi le test pour la détermination des substances tannantes.