

## ANALIZA PRIN FLUORESCENȚĂ DE RAZE X A UNEI CĂLDĂRI PALEOCREȘTINE

Gheorghina OLARIU

**ABSTRACT:** *The work presents the composition analyzes performed through X-ray fluorescence spectroscopy XRF of a pot from Balkan origin, made of copper alloy, used by priests during the mass of the liturgical celebration for holding the holy water. The vessel analyzed, was found in Periam, dates from the centuries V-VI, and belongs to the Museum of Banat from Timisoara. The results of the composition analyzes brings indices that support assumptions related to the affiliation of the vessel, the functional usefulness of it and the fact that it originally had a cover with a layer of gold, but that was lost during the use of the vessel and of the numerous repairs carried out years ago.*

**KEYWORDS:** *bucket of paleo Christian cult, X-ray fluorescence spectroscopy analysis, corrosion, Vth - VIth century*

Vasul analizat a fost descoperit la Periam și aparține Muzeului Banatului din Timișoara. Este cu certitudine un vas cu caracter creștin, fiind prevăzut la bază cu o cruce cu brațe triunghiulare egale. Această reprezentare simbolică este bine definită în timp, fiind frecvent întâlnită în lumea creștină orientală în veacurile V-VII<sup>1</sup>. Vasul era folosit pentru păstrarea apei sfințite și folosit de preoți în timpul oficierei serviciului liturgic. În studiul său dedicat acestui artifact, D. Țeicu este de părere că vasul poate fi atribuit populației locale bănățene, romanizate, din perioada secolelor V-VI, fiind un vas de import provenit din lumea creștină orientală din nordul Africii. În veacul al VI-lea, frontierele Imperiului Bizantin erau din nou pe linia Dunării, iar o parte din teritoriul Banatului, de la nordul fluviului, era controlată de Imperiu. Așa explică D. Țeicu prezența unor descoperiri creștine, provenite din mediul creștin oriental, în spațiul intracarpatic<sup>2</sup>.

Analizele s-au efectuat cu spectrometrul portabil de fluorescența de raze X, model S1 Titan-Brucker, cu detector Si-PIN și anod de Rh. Caracteristicile

---

<sup>1</sup> Dumitru Țeicu, "Căldarea de cult paleocreștină de la Periam", în *Traco-Dacia*, 11, nr. 1-2, 1990, p. 153- 156.

<sup>2</sup> Ibidem

tehnice la care s-au realizat analizele sunt următoarele: tensiune de 40kv, intensitate 4.95 $\mu$ A, putere 45W.



Căldarea de cult paleocreștină de la Periam

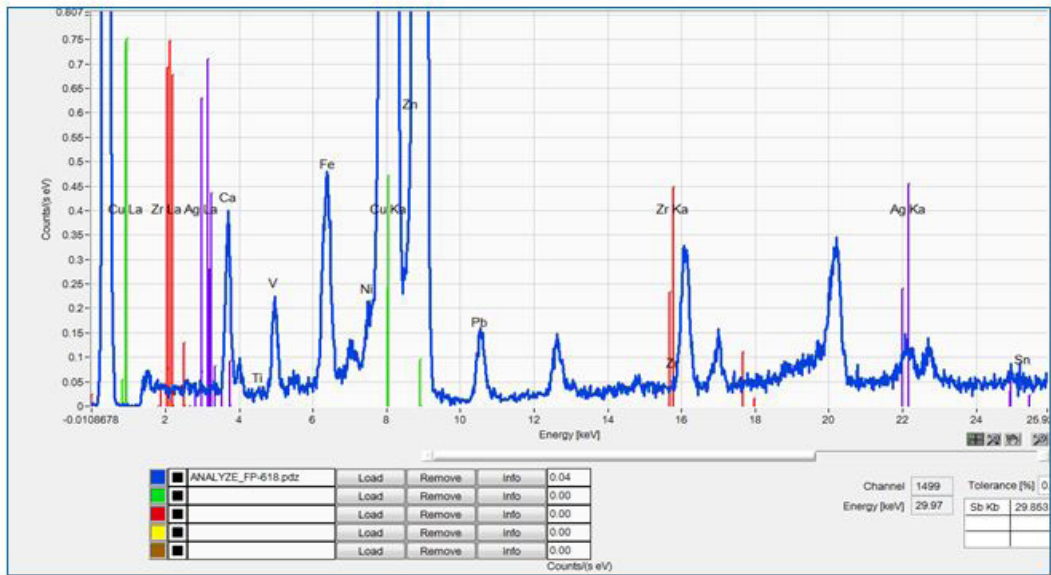
Analiza de fluorescență de raze X este o analiză semicantitativă, putând fi aplicată pentru a compara concentrațiile anumitor elemente ale căror raporturi comparative sunt suficient de distincte. De asemenea, în evaluarea rezultatelor trebuie să luăm în considerare atât inomogenitatea aliajelor, cât și locul în care au fost descoperite sau păstrate obiectele sau eventualele intervenții de restaurare-reparare de-a lungul timpului.

### 1. Analiza efectuată pe materialul de bază

Analiza (probele 618, 633, 634) efectuată în zona bazei vasului, zonă în care producții de coroziune au fost ușor îndepărtați, astfel încât analiza s-a putut realiza pe suprafața metalică, evidențiază prezența cuprului în cantitate foarte mare, cu o puritate 99.099%, și o cantitate mică de Zn și Ni.

Tabel nr. 1. Analize efectuate la materialul de bază al vasului

	Zona analizată	%Fe	%Ni	%Cu	%Zn	%Zr	%Pb	%Bi
618	metalul de baza (buza vasului)	0.2035	0.0753	99.0999	0.0731	0.0168	0.5161	0.0072
633	metalul de bază (zonă decor excizat)	0.2307	0.0513	89.2716	0.261	-	0.5726	0.0048
634	metalul de bază (zona decor incizat)	0.3818	0.0548	89.252	0.076	-	0.622	0.0052



proba 633



*Locurile de unde au fost prelevate probele pentru analiza materialului de bază al vasului*

## 2. Stratul de culoare albă de pe pereții interiori ai vasului și de la baza acestuia, pe partea exterioară

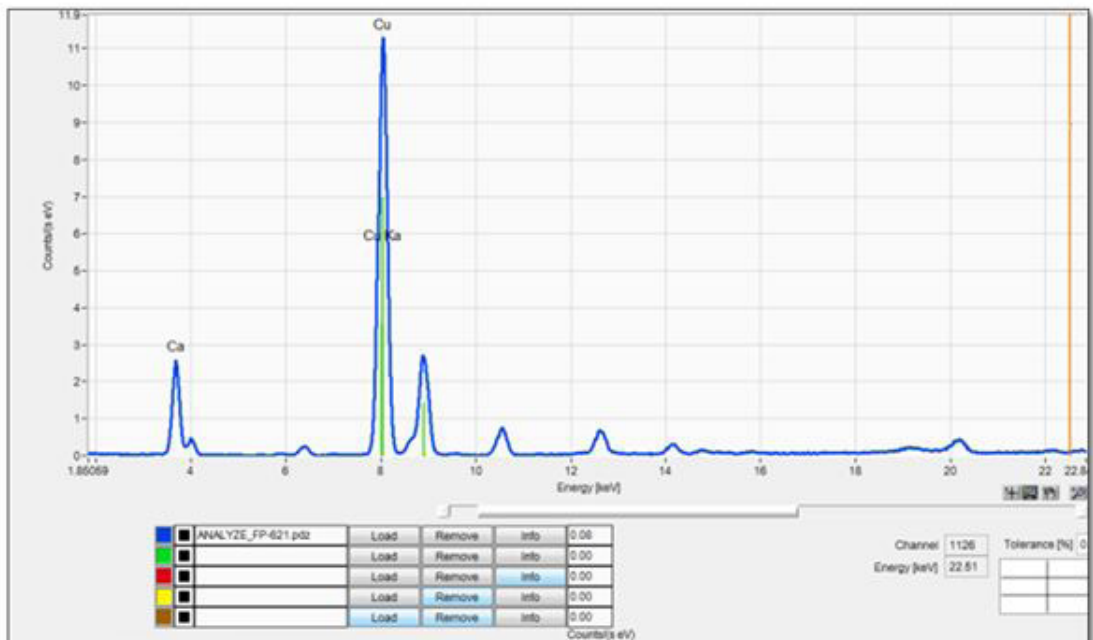
Examinarea s-a efectuat în zona care prezenta o depunere de culoare albă, sub formă de crustă (probele 619, 620, 622), reprezentând depunerea de săruri de calciu pe suprafața interioară a vasului și la baza acestuia, în exterior.

*Analiza prin fluorescență de raze X...*



Depunere de carbonat de calciu.

*Depunerea de culoare albă din interiorul vasului*



*Analize efectuate pe stratul de depunere albă din interiorul vasului*

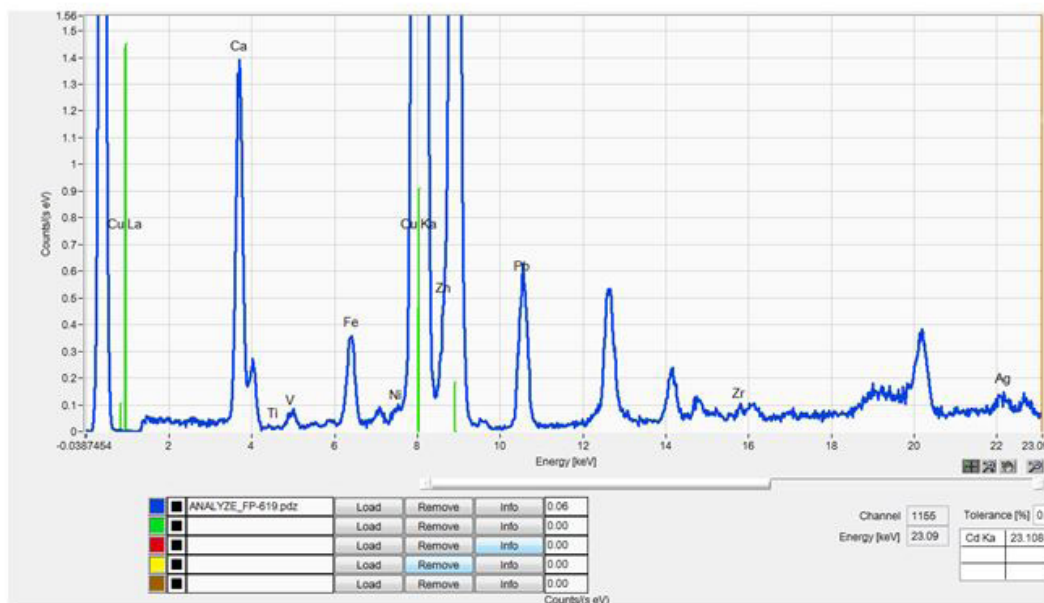
Testul de solubilitate efectuat în HCl (0.1n) a confirmat prezența carbonatului de calciu (CaCO<sub>3</sub>). Prezența Ca este evidențiată și în graficul alăturat. Comparând înălțimile celor două picuri, Cu și Ca, observăm că acesta din urmă este aproximativ ¼ din cantitatea de Cu. Această depunere provine din funcționalitatea pe care o avea vasul, aceea de păstrare a apei.

Prezența Mn existent în probă( 619, 622) nu are legătură cu compoziția aliajului, prezența acestuia datorându-se fierului (manganul însoțește întotdeauna fierul).

Remarcăm deasemenea prezența bismutului care însoțește argintul, aceasta fiind o caracteristică a minereurilor de argint din zona balcanică.

**Tabel nr. 2. Analize efectuate pe stratul de depunere albă din interiorul vasului**

	Zona analizată	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu	%Zn	%Ag	%Pb	%Bi
619	Depunere de culoare albă	0.0677	0.7127	0.0717	83.8911	0.5567	0.2194	4.8511	0.0216
620	Depunere de culoare albă	-	0.5214	0.0414	87.7072	0.2852	-	1.8367	-
622	Depunere de culoare albă	0.2431	0.9386	0.0528	80.0136	1.0077	0.2628	7.8672	-



### 3, Aliajul de lipire

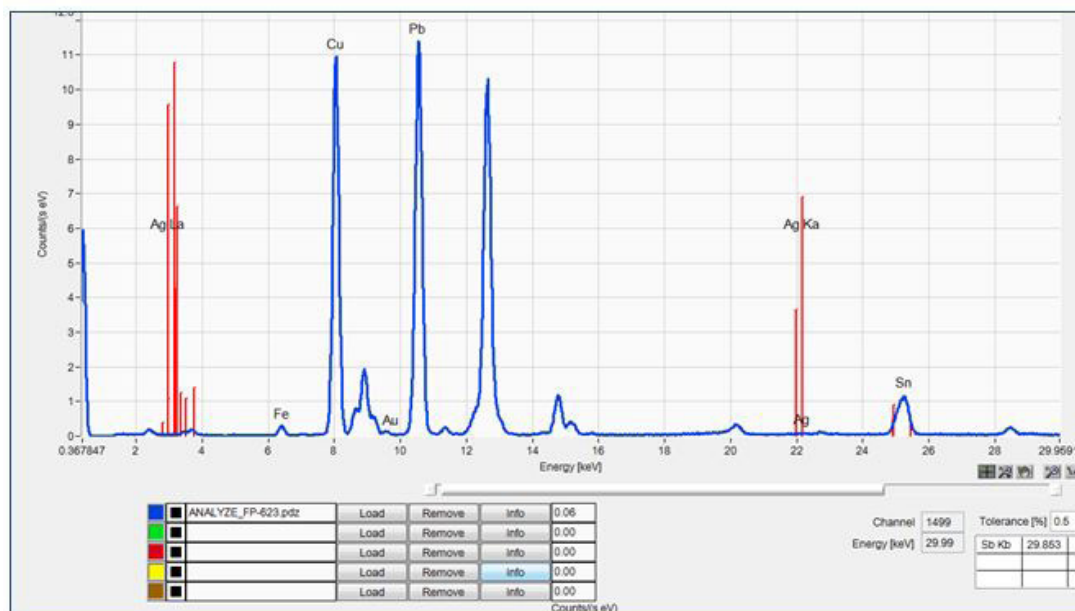
Vasul prezintă urme de reparații în zona de bază a acestuia. Lipitura este realizată prin cositorire, utilizându-se un amestec staniu-plumb, în raport aproximativ 1:4 Sn:Pb.



Urmele de reparații de la baza vasului

Tabel nr. 3. Analize efectuate în zona de lipitură (reparație)

	630	629	623	Zona analizata
631	Reparatie lipitura la toarta	Reparatie lipitura la toarta	Reparatie lipitura la toarta	%Ti
	-	1.2735	-	
	-	0.1127	0.098	%Cr
	-	0.065	-	%Mn
	0.3867	1.1706	1.3826	%Fe
	0.0679	0.0911	0.0733	%Ni
	9.3453	25.5981	28.4936	%Cu
	0.0897	0.2871	1.3871	%Zn
	0.0165	0.0218	< LOD	%Zr
	0.0732	0.091	0.1675	%Ag
	16.294	10.736	13.5876	%Sn
	4.8077	3.2031	< LOD	%Sb
	0.4529	0.3864	0.2727	%Au
	68.2842	56.8432	53.6321	%Pb
	0.1202	-	0.1513	%Bi



Prezența Ti (probele 629, 630) nu are legătură cu compoziția materialului, această provenind din sol. Probabil cu ocazia unei intervenții anterioare a fost realizată doar o curățare superficială, pe suprafața vasului rămânând astfel urme de sol necurățate.

Prezența Ag și Au pe suprafață, în zona în care vasul era sudat, conduce la ipoteza prezenței unei pelicule dintr-un aliaj de argint/aur care acoperea inițial suprafața vasului și care s-a păstrat doar în zonele în care acesta era protejat de uzură. Există posibilitatea ca acest strat de aurire să fi fost îndepărtat în timpul intervențiilor anterioare de “restaurare”, efectuate cu mulți ani în urmă, când tehnicile avansate de investigare fizico-chimică încă nu pătrunseseră în domeniul cercetării obiectelor de patrimoniu.

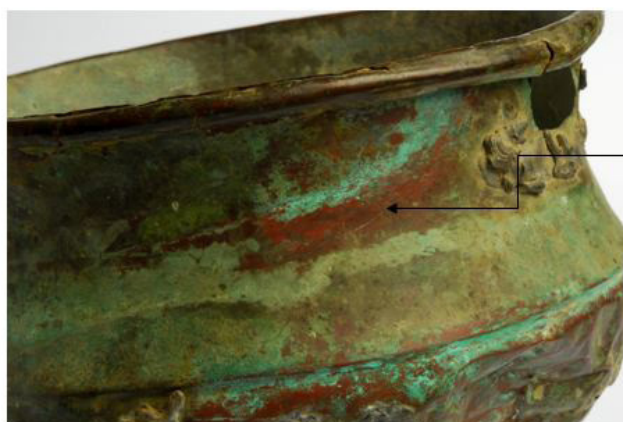
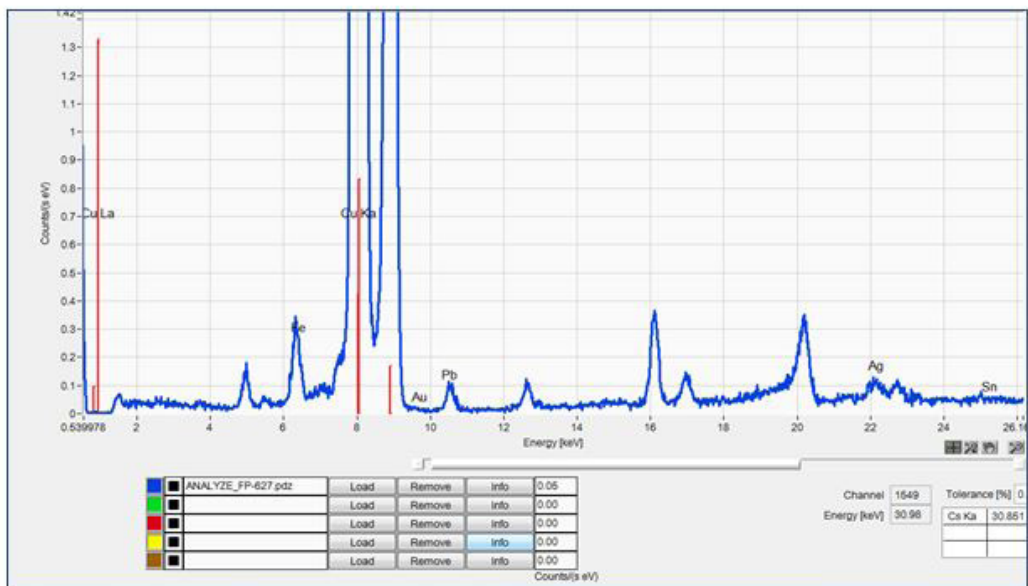
**4. Stratul de culoare roșie de pe suprafața vasului** se datorează oxizilor de Fe și Cu prezenți în această zonă. Deasemenea, am identificat urme de Au și Ag, la fel ca în zonele acoperite de sudură. Acest fapt este confirmat și de prezența Bi care însoțește de obicei argintul, și care se regăsește în probele 627, 628, 632.



*Strat de depunere de culoare roșie de la suprafața vasului*

Tabel nr. 4. Analize efectuate în zona cu depunere roșie de pe suprafața vasului

	Zona analizata	%Cr	%Fe	%Ni	%Cu	%Zn	%Zr	%Pb	%Bi
627	Strat de culoare roșie	-	0.0288	0.0809	99.4562	0.0437	0.0165	0.3609	0.005
628	Strat de culoare roșie	0.0256	0.0412	0.0541	89.3226	0.3111	-	0.6311	0.0063
632	Strat de culoare roșie in zona mediana	-	0.0647	0.077	99.4045	0.0436	0.0169	0.3852	-



Zonă în care vasul a fost în contact cu fierul, care s-a depus pe suprafața vasului sub formă de oxid.



### 5. Buza vasului.

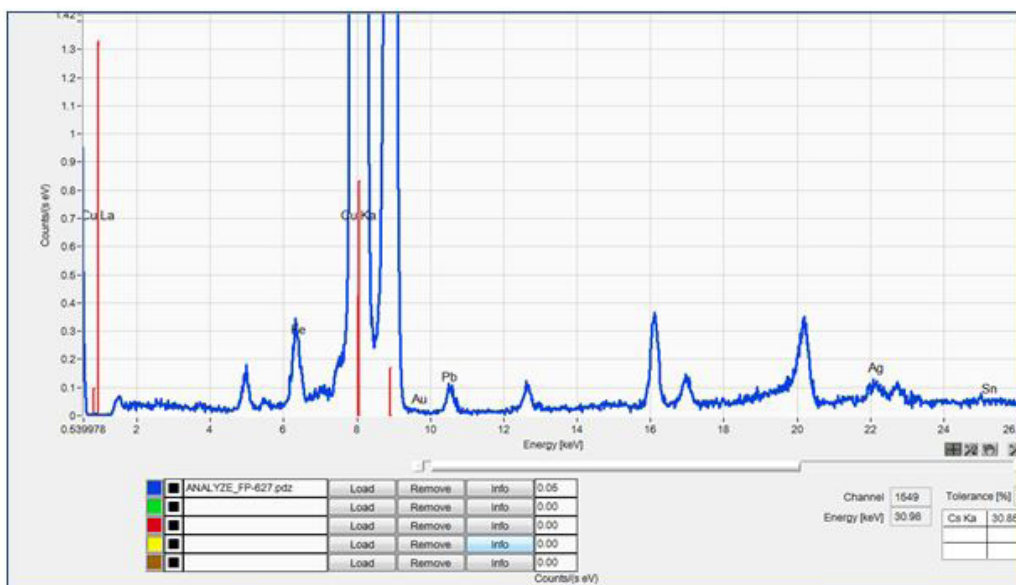
În partea superioară, vasul prezintă un inel din fier, peste care este răsucită buza acestuia. Prezența Ti în cantitate foarte mare în acea zonă se datorează solului care a rămas necurățat. Ti este însoțit de urme de Zr, provenite tot din sol.

Fierul este în cantitate foarte mare în această zonă, ajungând la proporția de 97.2884%. Este observabilă de asemenea prezența Mn care însoțește fierul (proba 637, 639).

**Tabel nr. 5. Analize efectuate la buza vasului**

	Zona analizata	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu	%Zn	%Zr	%Pb	%Bi
637	zona de buza rasucita	0.038	0.046	3.1326	< LOD	85.2733	1.0805	-	0.8041	0.0047
639	zona de buza rasucita	-	0.103	97.2884	0.0653	2.1447	-	-	0.3582	-

I



### 6. Zona analizată: stratul de depunere de culoare verde de pe suprafața exterioară a vasului.

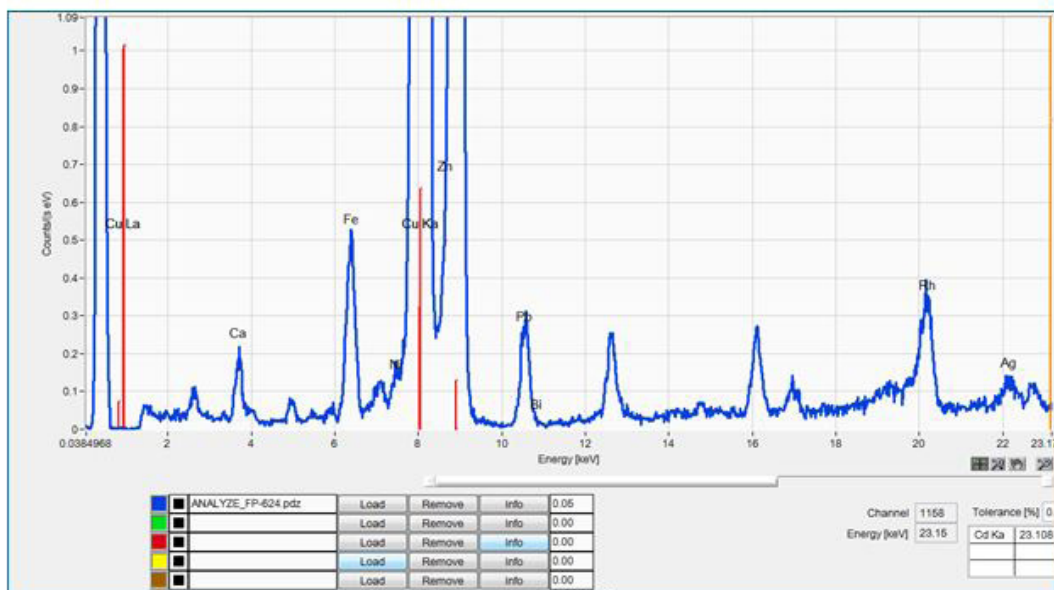
Stratul de depunere de culoare verde reprezintă producții de coroziune stabili ai cuprului, carbonații bazici precum malachitul ( $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) și azuritul ( $2\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Patina este discontinuă și neuniformă, având un aspect inestetic. (Proba 624, 625)



Prođuși de coroziune ai cuprului - detaliu

Tabel nr. 6. Analize efectuate la nivelul depunerii de culoare verde de pe suprafața exterioră a vasului

	Zona analizata	%Mn	%Fe	%Ni	%Cu	%Zn	%Ag	%Sn	%Pb	%Bi
624	Depunere de culoare verde	0.035	0.3155	0.0679	88.6795	0.2385	-	-	1.0512	-
625	Depunere de culoare verde	-	0.2745	0.1012	87.6528	0.2755	0.2219	0.0633	1.7905	0.0124



### **Concluzii.**

Vasul este de proveniență balcanică și este confecționat din aliaj de cupru, prin batere. Inițial acesta era acoperit cu un strat din aliaj de aur/argint, din care s-au păstrat doar urme în anumite zone foarte restrânse, în principal în cele protejate de uzura mecanică (torți, zone acoperite de sudură etc.).

Dintre fenomenele de degradare cele mai cunoscute, putem menționa aici coroziunea diferențiată, care afectează în general artefactele ce conțin în aliajul lor metale nenobile în cantități semnificative, dar și intervențiile de restaurare neadecvate efectuate de-a lungul timpului, care au dus la pierderea în totalitate a stratului de aur care acoperea vasul.

În evaluarea modificării compoziției aliajului prin coroziune, trebuie să se țină cont de mai mulți factori, cum ar fi condițiile de păstrare de-a lungul timpului, mediul de păstrare după descoperire, intervențiile de “reparare” la care a fost supusă piesa și contactul direct, pe o perioadă îndelungată, cu alte metale. Acest din urmă factor determină fenomenul de coroziune galvanică, ce are ca principal rezultat transferul sub formă de ioni al metalelor cu potențial electrochimic mai scăzut spre cele cu potențial mai ridicat, obținându-se false îmbogățiri ale suprafeței metalice și modificări ale compoziției aliajelor.

**Gheorghina Olariu**  
Muzeul Județean Satu Mare  
Satu Mare, RO  
gina.olariu@gmail.com