

Konzervatorsko-restauratorski zahvati na fibuli od bakrene slitine i željeznom nožu s lokaliteta Jokine i Duševića Glavice u Krnezi

Antonija Maletić

Hrvatski restauratorski zavod
Odjel za restauriranje podvodnih
arheoloških nalaza
Zadar, Božidara Petranovića 1
amaletic@h-r-z.hr

Stručni rad
Predan 18.5.2010.
UDK 7.025.3/.4:903.02(497.5 Krneza)

SAŽETAK: U ovom su radu prezentirane osnovne osobine i mehanizmi korozije bakra, željeza i njihovih slitina. Također su opisane sve faze konzervatorsko-restauratorskog zahvata od preliminarnog istraživanja preko uklanjanja korozijskih naslaga i otkrivanja izvorne površine do preporuka za pohranjivanje i održavanje predmeta. Zahvati su poduzeti na fibuli od bakrene slitine i željeznom nožu s lokaliteta Jokine i Duševića Glavice u Krnezi.

KLJUČNE RIJEČI: korozija, bakar, željezo, preliminarno istraživanje, konzervatorsko-restauratorski zahvat, izvorna površina

SVAKI ARHEOLOŠKI PREDMET nosi svoju priču. Stoga svakom predmetu u konzervatorsko-restauratorskom zahvatu treba pristupiti na poseban način, ovisno o njegovim osobinama. Kod metalnih arheoloških predmeta moramo imati na umu da je korozija metala mineralizacija i da metal neprekidno teži vraćanju u svoje prvotno stanje koje je njegov stabilni oblik u prirodi. Taj je proces gotovo nemoguće potpuno zaustaviti, ali ga pravilnom zaštitom možemo maksimalno usporiti (KLARIĆ, 1998:53). Pravilan odabir materijala, alata i načina kojim će se metalni predmet tretirati, osim o analizi oštećenja i stanja predmeta, uvelike ovisi o poznavanju karakteristika metala od kojeg je predmet izrađen.

Istraživanja lokaliteta Duševića i Jokina Glavica u Krnezi provodio je Odjel za arheologiju Sveučilišta u Zadru. Kod

tumula Duševića Glavice riječ je o grobnom humku s kontinuitetom ukapanja od prapovijesnog do srednjovjekovnog razdoblja. Nalazi tumula Jokine Glavice pripadaju pak liburnskoj kulturi i potječu s kraja 9. i početka 10. st. pr. Krista. Budući da se uglavnom radi o brončanim (fibule, ukrasne igle, kopče, prstenje...) i željeznim (noževi, čavli...) predmetima u radu su opisani konzervatorsko-restauratorski zahvati koji su izvedeni na fibuli od bakrene slitine i na željeznom nožu.

Konzervatorsko-restauratorski radovi

PRELIMINARNO ISTRAŽIVANJE I OPIS ZATEČENOG STANJA
PREDMETA

U preliminarnoj fazi rada izmjerila sam dimenzije predmeta te fotografirala i dokumentirala zatečeno stanje.



FORMIRANJE KUPRITA



FORMIRANJE BAKRENIH KARBONATA I POČETNIH ŽARIŠTA NANTOKITA



FORMIRANJE KRASTA ATAKAMITA I PARATAKAMITA

1. Shematski prikaz formiranja patina na arheološkoj bronci (iz: P. Tiano, C. Pardini, *Le patine, Genesi, significato, conservazione*, Firenze, 2005.)

*Schematic representation of patina formation on archaeological bronze (from: P. Tiano, C. Pardini, *Le patine, Genesi, significato, conservazione, Firenze, 2005*)*

Svakako je potrebno dokumentiranje odnosa izvornog stanja predmeta i svih promjena koje su posljedica konzervatorsko-restauratorskog postupka da bi se izbjegle nepoznanice u nekom budućem postupku, odnosno da bi



2. Brončana fibula prije konzervatorsko-restauratorskog zahvata (fototeka HRZ-a, snimila A. Maletić)

Bronze fibula prior to conservation-restoration intervention (photographic archive of the HRZ, photo by A. Maletić)

se mogao precizno utvrditi stupanj izvedene intervencije. Debljinu korozijskog sloja i prisutnost metalne jezgre kod svih arheoloških predmeta iz ovog rada odredila sam sondiranjem uz pomoć igle pod mikroskopom.

Fibula (sl. 2) je kopneni arheološki nalaz izrađen od slitine bakra¹. Bila je uz razne korozijske produkte prekrivena naslagama zemlje i sitnih kamenčića. Zaprmljena je u tri ulomka koji se spajaju. Mikroskopskim pregledom pod uvećanjem od dvadeset puta vidljiva je zelena patina, a na pojedinim mjestima vidljiva su udubljenja i gubitak kovine.

Zelena patina kao i gubitak kovine karakteristike su slojevite korozije brončanih predmeta. Bronca korodira tako da se na njezinoj površini najprije stvara sloj crvenog bakar(I)oksida ili kupro oksida koji je pomiješan s kositrenim oksidom. Kupro oksid se stvrdne u obliku minerala kuprita koji je crvenosmeđe boje. Taj sloj je porozan i djelovanjem CO₂ na njega se veže vanjski sloj baznih karbonata. Sloj bakrenih karbonata je zeleno-modre boje, a baza mu je mineral zeleni malahit i modri azurit. Ti minerali čine plemenitu patinu koja je ravnomjerno raspoređena, ocrtava sve detalje i štiti broncu od daljnje korozije. Promjene se događaju prisutnošću klora koji bazični karbonat (malahit) pretvara u mineral nantokit². On na metal djeluje tako da površina pod njegovim djelovanjem

1 Bakar je metal karakteristične svijetlocrvenkaste boje. U prirodi se pronalazi u obliku ruda i to najčešće sulfidnih (halkopirit, kovelit, halkozin, bornit), oksidnih (kuprit, tenorit), karbonatnih (malahit, azurit). Zbog izrazite sklonosti koroziji i teškog lijevanja najčešće ga se legira i to ponajprije s kositrom i cinkom. Legura bakra i kositra zove se bronca dok se legura bakra i cinka zove mesing (BUDIJA, 2001:137).

2 Nantokit je po svojem sastavu bazični bakar-klorid koji oksidacijom prelazi u bakreni oksid klorid.



3. Željezni nož prije konzervatorsko-restauratorskog zahvata (fototeka HRZ-a, snimila A. Maletić)
Iron knife prior to conservation-restoration intervention (photographic archive of the HRZ, photo by A. Maletić)

postaje prašna sa zelenim pjegama. Nantokit hidrolizira i stvara kloridnu kiselinu koja dalje reagira s nekorodiranim bakrom. Daljnjom reakcijom u prisutnosti vlage i kisika dolazi do stvaranja blijedozelene prašne patine baznog kupri klorida (paratakamita). Ta vrsta korozije često se naziva i rakom bronce, brončanom kugom i zloćudnom patinom. Takva patina je prepoznatljiva po bradvičastim izbočinama, jer dolazi do bubrenja patine pod utjecajem klora. Sam proces obično zahvaća manja ili veća polja po predmetu, a žarišta procesa su reljefno izdignuta i sličie slojevitim krastama. S vremenom se zahvaćena mjesta šire u dubinu i u širinu samog predmeta (LOVRIĆ, 2006:5; KLARIĆ, 1998:63,64; MAZZEO, 2005:29–43).

Nož je izrađen od željeza³ i također je kopneni arheološki nalaz. (sl. 3) Zaprmljen je u dva ulomka koja se spajaju. Pokraj vrha oštice noža nedostaje dio. Površina noža prekrivena je zemljom, inkrustriranim kamenčićima i debelim naslagama korozijskih produkata. Naslage korozijskih produkata na nožu možemo objasniti ako razumijemo mehanizam korozije željeznih predmeta.

Željezo je od svih kovina u široj upotrebi najpodložnije korozijskim procesima. Koroziju željeza uzrokuju kisik i vlaga. U dodiru sa zrakom i kisikom u željezu najprije nastaju jedan za drugim tri oksida: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. Uvođenjem vlage, Fe₂O₃ prelazi u FeO(OH) koji za razliku od prvih triju oksida više ne štiti kovinu od daljnje korozije. Sadržani spojevi klora i sumpornog dioksida još više intenziviraju spomenuti proces, a određenu ulogu svakako imaju i razne aerobne i anaerobne bakterije (BUDIJA, 2002:83–84; KLARIĆ, 1998:69,70).

Zbog djelovanja vlage također se izdvajaju kovinske soli koje djeluju kao elektrolit koji stvara elektrolitsku reakciju s anodnim i katodnim mjestima.

3 Željezo je tehnički najvažniji metal. U čistom obliku, to je bijela, sjajna i razmjerno meka kovina. U spojevima je 2, 3 i 6 valentno, a specifična mu je težina 7, 86 g/cm³. U prirodi je vrlo rasprostranjeno (oko 5% Zemljine kore). Rijetko se javlja kao elementarno, pojavljuje se uglavnom u oksidnim (magnetit Fe₃O₄, hematit Fe₂O₃, limonit 2Fe₂O₃·xH₂O), karbonatnim (siderit FeCO₃), silikatnim i sulfidnim rudama (FILIPOVIĆ; LIPANOVIĆ, 1995:1024–1036).

Na anodi se događa oksidacija željeza i nastaje željezni klorid, a na katodi se događa redukcija vodika. Na katodi se skuplja vodik koji je slab vodič i koji sprječava daljnju koroziju. Međutim u prisutnosti kisika, vodik se spaja s kisikom u vodu ili vodikov peroksid te uništava zaštitni sloj i elektrolitska reakcija se nastavlja do potpunog prekrivanja površine korozivnim produktima, što onda omogućava slobodno djelovanje klorida čime se potpuno uništava kovinska jezgra (LOVRIĆ, 2006: 4; ARBEITSBLÄTTER FÜR RESTAURATOREN, 2000: 320–323).

UKLANJANJE KOROZIJSKIH NASLAGA I ČIŠĆENJE PREDMETA DO IZVORNE POVRŠINE

U cijelom postupku ova je faza najosjetljivija jer se treba dobro ocijeniti debljina korozijskog sloja, iznad izvorne površine, koji će se ukloniti. Izvorna površina je jedan od korozijskih slojeva koji očrtava prvotni oblik predmeta, a u pravilu je sačuvana u mineraliziranom obliku (DORAČIĆ, 2000:133).

Za uklanjanje korozijskih produkata i čišćenje arheoloških metalnih predmeta do izvorne površine koristi se i preporučuje isključivo mehanička metoda. Pri mehaničkom čišćenju treba raditi pažljivo i koncentrirano jer nepažnjom vrlo lako možemo uništiti neke detalje i uzrokovati gubitak autentičnosti samog predmeta.

Fibuli sam prvo uz pomoć skalpela uklonila naslage zemlje i kamenčića. Odmah je bilo vidljivo da je riječ o fibuli sa sačuvanom patinom i s mnogo ukrasnih spiralnih reljefa. Na pojedinim mjestima vidljiva su udubljenja, što znači da je na tim mjestima došlo do prodiranja korozije u dublje slojeve metalne jezgre. To prodiranje uzrokovano je djelovanjem bakrenih klorida koji su posebno aktivni u vlažnoj okolini. U daljnjem radu sam kombinacijom skalpela te igala raznih veličina i debljina i zubarskog mikromotora s gubljom osovinom uspješno očistila fibulu sačuvavši zelenu patinu bakrenih karbonata i sve detalje.

Uz pomoć korund i dijamantnih frezera koji se stavljaju u gublju osovinu zubarskog mikromotora, u prvoj fazi rada željezni nož očistila sam od tvrdokornih debljih korozijskih produkata. Postupak sam provodila u komori za mikropjeskarenje pod mikroskopom.

Nakon što sam uklonila tvrdokorne naslage i došla dovoljno blizu izvornoj površini, počela sam pjeskariti korundom od 90 μm. U zadnjoj fazi za poliranje izvorne površine korund sam zamijenila staklenim kuglicama od 70 do 110 μm.

Sam postupak mikropjeskarenja je vrlo jednostavan. U komori za pjeskarenje predmet se pridržava rukom. Drugom rukom kontrolira se mlaznica iz koje izlazi pijesak pod tlakom. Pritisak pijeska i zraka namješta se regulatorom i potrebno ga je smanjivati kad se dođe dovoljno blizu izvorne površine. Pri mikropjeskarenju je potrebno voditi računa o pravilnom odabiru i granulaciji abrazivnog

sredstva. Odabir odgovarajućeg abrazivnog sredstva ovisi o vrsti metala i o korodiranosti samog predmeta. Prilikom pjeskarenja abrazivno sredstvo pri tlaku udara o površinu predmeta, uvlači se u najmanje pore i polagano skida korozijske naslage, a staklene kuglice zbog pravilnog oblika čestica ujedno poliraju površinu predmeta.

LIJEPLJENJE I RESTAURIRANJE

Ulomci brončane fibule i željeznog noža zalijepljeni su dvokomponentnim epoksidnim ljepljivom Araldit 2020. Pojedina manja oštećenja i ulomak vrha oštrice željeznog noža rekonstruirani su istim ljepljivom uz dodatak pigmenta i grafitnog praha.

AKTIVNA STABILIZACIJA

Aktivna stabilizacija arheoloških predmeta podrazumijeva postupke kojima se direktno intervenira na predmete kako bi se zaustavili procesi propadanja. Nasuprot aktivnoj stabilizaciji, pasivnom se stabilizacijom ne intervenira izravno na predmet, nego u prostor oko njega; npr. kontrola mikroklimatske, upotreba isušivača ili ovlaživača zraka i sl.

Aktivnu stabilizaciju brončane fibule provela sam potapanjem fibule u 3%-tnu alkoholnu otopinu benzotriazola. Kada su prestali izlaziti mjehurići nakon otprilike 24–48 sati, fibulu sam izvadila iz otopine i ostavila da se osuši. Nakon sušenja, suvišak benzotriazola uklonila sam vatom natopljenom u acetonu. Benzotriazol je parnofazni inhibitor korozije koji djelotvorno inhibira anodnu reakciju otapanja bakra u kiselom mediju, a u alkalnom mediju stabilizira oksidni film i na taj način povećava njegovu korozijsku zaštitu. Vežući se za kation Cu^+ , benzotriazol blokira nastajanje nantokita, bazičnog bakrenog klorida, a time i daljnju cikličku korozijsku reakciju.

Željezni nož sam stabilizirala uklanjanjem iona klorida standardnim postupkom u otopini natrij-sulfita. Sam postupak je takav da se predmeti izoliraju polipropilenskom mrežicom i stavljaju u kadu za desalinizaciju. Kada se potom puni otopinom natrijeva sulfita (6,3%) i natrijeve lužine (2%) u destiliranoj vodi. Uvjeti su anaerobni (posuda je hermetički zatvorena) jer bi došlo do oksidacije sulfita u sulfat koji bi razorio materijal.

Spomenuta otopina u kadi cirkulira pri temperaturi od 50 °C i izvlači iz predmeta klorove ione koji uzrokuju propadanje predmeta. Klorovi ioni dokazuju se otopinom srebrnog nitrata⁴. Otopina u kadi izmjenjuje se jedanput mjesečno, izmjene traju sve dok se mogu dokazati kloridi. Nakon završene desalinizacije predmeti se ispiru s velikim količinama destilirane vode.

4 Dvije epruvete: jednu punimo vodom iz kupke, drugu destiliranom vodom. U svaku kapnemo 3–5 kapi dušične kiseline, 3 kapi otopine srebrnog nitrata u dest.vodi (1%). Ako se u prvoj epruveti pojavi zgrušani bijeli sloj srebrnog klorida, nastavljamo odsoljavanje.



4. Fibula od slitine bakra nakon konzervatorsko-restauratorskih zahvata (fototeka HRZ-a, snimila A. Maletić)
Copper-alloy fibula after conservation-restoration intervention (photographic archive of the HRZ, photo by A. Maletić)



5. Željezni nož nakon konzervatorsko-restauratorskih zahvata (fototeka HRZ-a, snimila A. Maletić)
Iron knife after conservation-restoration intervention (photographic archive of the HRZ, photo by A. Maletić)

LAKIRANJE ZAŠTITNIM PREMAZIMA

Za lakiranje brončane fibule (sl. 4) koristila sam se reverzibilnim lakom Paraloid B72. To je termoplastična, akrilna smola koja je dugotrajna, ne žuti i ima otpornost na alkalije, kiseline, mineralna ulja. Lak sam pripremila kao 2%-tnu otopinu Paraloida B72 u toluenu.

Za lakiranje željeznog noža (sl. 5) koristila sam se mješavinom 2% Paraloida B72 i 5% mikrokristalinskog voska Cosmoloida H80 u toluenu. Postupak sam provela površinskim premazivanjem.

POHRANJIVANJE, RUKOVANJE I ODRŽAVANJE PREDMETA

Zaštitni slojevi na arheološkim predmetima ne jamče trajnu zaštitu i treba ih periodički obnavljati. Konzerviranim i restauriranim metalnim arheološkim predmetima treba rukovati pažljivo i provjeravati njihovo stanje, a u slučaju bilo kakve promjene potrebno je odmah obavijestiti stručnu osobu. Posebno je važno da se kontinuirano vodi računa o mikroklimatskim uvjetima prostora u kojem se predmeti čuvaju. Treba izbjegavati veće oscilacije temperature i relativne vlažnosti. Temperatura sama po sebi i nije velika opasnost ali je promjena temperature povezana s promjenom vlažnosti.

Relativna vlaga je najveći uzrok oštećenja svih predmeta pa tako i metalnih. Željezni predmeti koji su stabilizirani (odsoljeni) podnose relativnu vlažnost od najviše 70%, a ako nisu stabilizirani, zahtijevaju relativnu vlažnost nižu od 18%.

Za stabilizirane predmete od slitina bakra dopuštena relativna vlažnost je najviše 70%, a za one koji nisu stabilizirani najviše 46% (DORAČIĆ, 2003:49).

Zaključak

Konzervatorsko-restauratorski zahvati na brončanoj fibuli i željeznoj noži iz ovog rada pokazali su se kao iznimno osjetljiv i zahtjevan posao. Uspješnost zahvata ovisila je o predanosti da se ispod korozivskih naslaga prepozna izvorna površina, da najpotrebnije intervencije koje se obavljaju budu reverzibilne i da se u konačnici ne izmijeni karakter predmeta. Nakon završetka konzervatorsko-restauratorskih zahvata, fibula od slitine bakra i željezni nož ne pokazuju znakove bilo kakvih promjena niti daljnjeg propadanja te je da bi se što bolje i dulje održalo postignuto stanje, potrebno voditi računa o mikroklimatskim uvjetima prostora u kojem će se predmeti čuvati.

Kako bi metalni predmeti s arheoloških nalazišta bili što bolje istraženi te kvalitetno i stručno konzervirani i restaurirani, u budućem radu treba težiti većoj suradnji sa znanstvenim ustanovama i laboratorijima.

U konkretnom slučaju pomoću rendgenskog snimka najlakše bismo ustanovili u kakvom je stanju unutrašnjost željeznog noža što bi uvelike olakšalo lociranje izvorne površine. Rendgenske snimke⁵ pokazuju obujam oksidacije

bolje nego bilo koja druga metoda i mnogo više govore o samom predmetu koji se skriva ispod vapnenačkih, oksidnih i korozivskih kora. Nadalje, odsoljavanje, odnosno uklanjanje klorida, a time i aktivna stabilizacija jedan su od najvažnijih problema konzervacije arheoloških predmeta od metala. Jedna od prikladnih metoda je upotreba inhibitora korozije. Za aktivnu stabilizaciju fibule korišten je benzotriazol kao vrlo djelotvoran inhibitor korozije bakra i njegovih legura. Istraživanja su pokazala da je taj spoj toksičan stoga je potrebno pronaći nove djelotvorne, ali ekološki prihvatljive inhibitore korozije. Pri aktivnoj stabilizaciji željeznog noža, količina izlučenih klorida praćena je srebro-nitratnom probom. Ta je metoda određivanja klorida subjektivna i nije dovoljno precizna. Potencijometrijskom titracijom koja je preciznija mogla bi se točno određivati koncentracija klorida, pa bi se tako i s većom sigurnošću odredilo kada su predmeti potpuno odsoljeni. Iz navedenih primjera vidljivo je da je, do eventualne nabave određenih aparatura i uređaja, a svakako i kasnije, budući da današnji razvoj tehnike i znanosti neprestano donosi novine, interdisciplinarna suradnja i više nego dobrodošla. ■

⁵ O rendgenskom snimanju metalnih arheoloških predmeta vidi I. Donelli, F. Mihanović, VAHD 90–91, 1997./1998., str. 459–477.

Literatura

ARBEITSBLÄTTER FÜR RESTAURATOREN, Helf 2. (2000), Verlag des Römisch Germanischen Zentralmuseums Mainz, Gruppen 1,2: 320–323

BUDIJA, G. (2001), Čišćenje, zaštita i održavanje umjetničkih predmeta i starina od bakra i njegovih slitina, Vijesti muzealaca i konzervatora 4, 137–150

BUDIJA, G. (2002), Čišćenje, zaštita i održavanje umjetničkih predmeta i starina od željeza i njegovih slitina, Vijesti muzealaca i konzervatora 1, 83–91

DONELLI, I., MIHANOVIĆ, F. (1997–1998), Metode snimanja i konzerviranja metalnih predmeta, VAHD 90–91/1997–1998: 459–477

DORAČIĆ, D. (2000), Novootvoreni laboratorij za konzerviranje i restauriranje arheoloških predmeta od metala u Arheološkom muzeju u Zagrebu, Obavijesti Arheološkog društva 1 god. XXXII/2000: 133–135

DORAČIĆ, D. (2003), Konzervatorsko-restauratorski zahvati na arheološkim predmetima s lokaliteta Torčec-Cirkvišće,

uključujući nedestruktivna ispitivanja na pojedinim predmetima, Podravina volumen 2, broj 4: 49–56

FEILDEN, B. M. (1981), Uvod u konzerviranje kulturnog naslijeđa, Društvo konzervatora Hrvatske, Zagreb

FILIPOVIĆ, I., LIPANOVIĆ, S. (1995), Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga Zagreb

HAMILTON, D. L. (1999), Methods of conserving archaeological material from underwater sites, Texas A&M University,

KLARIĆ, M. (1998), Uvod u konzervaciju kovina, Hrvatski pomorski muzej, Split

LOVRIĆ, J. (2006), Konzervatorsko restauratorski zahvati na predmetima s lokaliteta Nin-Sv. Duh 2004. godine, stručni rad

MAZZEO, R. (2005), Patine su manufatti metallici, u: TIANO, P. PARDINI, C. (2005), Le patine-genesi, significato, conservazione, Firenze, 29–43

Summary

Antonija Maletić

CONSERVATION-RESTORATION WORKS ON A COPPER-ALLOY FIBULA AND AN IRON KNIFE FROM THE SITES OF JOKINA GLAVICA AND DUŠEVIĆA GLAVICA AT KRNEZA

The paper presents the main features and corrosion mechanisms of copper, iron and their alloys. It also describes all phases of the conservation-restoration intervention: from preliminary research, to removal of corrosive sediments and discovery of the original layer, to recommendations for artefact storage and maintenance. The artefacts treated

were a copper-alloy fibula and an iron knife from the sites of Jokina Glavica and Duševića Glavica at Krneza.

KEYWORDS: *corrosion, copper, iron, preliminary research, conservation-restoration intervention, original surface*