

APLICAȚII ALE ȘTIINȚEI MATERIALELOR ÎN EVALUAREA ARTEFACTELOR DIN PATRIMONIUL CULTURAL

Rodica-Mariana Ion

Abstract: By its complexity, materials science corroborates besides the preparation methods and investigative techniques for many of the materials currently used in human society. However, this scientific branch is particularly important in the materials used in the past humanity, offering important informations on material composition and manufacturing techniques that have marked human existence, some of the reference value for the further development of mankind. In this context, it particularly important to consider the analysis of cultural heritage artefacts, especially for defining the direction of conservation and restoration of museums and art collections. Modern methods of investigation provides useful informations about the history and artifacts surveyed their conservation status. Since aging processes often involve chemical reactions that induce the degradation of the artifact compounds, is necessary to analyze the possible chemical degradation pathways of various materials, useful for developing effective methods for preserving them from further deterioration. The paper aims to present a study case (resulting from investigations artifacts in our laboratories), composition, structure and characterization of artifacts from Romania cultural heritage, in museums or private collections: paper (books), samples of ceramic tiles (tiles Transylvania and various pieces of ceramic), archaeological buildings (chalk). Will be presented the results achieved by the following spectroscopic techniques (UV-VIS, FTIR, XRD, EDXRF), Raman, ICP-AES, chromatographic techniques (GC-MS) thermo-analytical techniques (DSC, TGA), microscopic investigations (MO, SEM, AFM) for the samples from the above-mentioned series. Scientific investigations of an artifact from the cultural heritage must be accepted by museum curator, archaeologist, conservator and restorer, and as far as possible, their analysis to be performed by non-destructive techniques and surface analysis to be harmless. Without these procedures of scientific investigations, there is a risk of an incorrect restoration, resulting in disfigurement or deterioration of an artifact.

Key words: artifacts; materials science; analytical investigations; paper; chalk stone; ceramics.

1. Introducere

Studiile complexe pentru identificarea și valorizarea obiectelor și materialelor de natură istorică și culturală din patrimoniul cultural implică utilizarea de metode și tehnici analitice variate pentru a putea extrage informații asupra acestora (Ion, 2006, 87). Aceste obiecte sunt adesea unice, iar valoarea lor este incontestabilă pentru cultura și istoria multor civilizații. Aceste materiale (picturi, hârtie, lemn, ceramică,

piatră, metal) pot fi simple sau acoperite cu decorațiuni multicolore, de cele mai multe ori afectate de trecerea anilor și de condițiile de păstrare ale lor (Dumitriu, 2010, 7821).

Din perspectiva cultural-istorică, metodele științifice sunt folosite pentru a evalua starea de conservare a acestor materiale; informațiile obținute pot fi folosite pentru a alege cea mai adecvată metodă pentru conservare și restaurare. De obicei, aceste studii încearcă să conducă la îmbunătățirea cunoștințelor referitoare la contextul istoric (de exemplu, determinarea compoziției artefactelor din perioade și locații diferite, elucidarea evoluției timpurii a tehnologiei și la răspândirea sa geografică). Totodată, prin utilizarea metodelor științifice se poate distinge originalul de materialele auxiliare sau eficacitatea tratamentelor anterioare, precum și autentificarea în mod obiectiv a obiectelor culturale și artistice (de obicei cele de valoare) (Ion, 207, 33).

Cunoștințele legate de conservarea operelor de artă nu sunt limitate la analiza istorică și semiotică. În zilele noastre, conservarea necesită cunoștințe temeinice de știința materialelor, de chimie, de fizică, de microbiologie, de istoria artei. Astfel, chimiștii, biologii, fizicienii, istoricii de artă, sau restauratorii pot contribui major la salvarea artefactelor, pentru că ei pot furniza predicții utile și fondate despre degradarea patrimoniului cultural, și pot veni cu soluții viabile. În procesul de restaurare se îndepărtează substanțele chimice impurificatoare (grăsimea, sărurile, lacurile și poluanții de pe suprafața artefactului) prin folosirea metodelor chimice și mecanice specifice.

Câteva principii fundamentale pentru obținerea celor mai bune rezultate în restaurare/conservare:

- tratamentul trebuie să fie reversibil astfel încât să se poată reveni la statusul original al artefactului în orice moment;

- toate substanțele chimice aplicate trebuie să asigure maximum de durabilitate și să fie inerte chimic pentru obiectul restaurat și/sau conservat;

- substanțele chimice aplicate trebuie să oprească procesele de degradare fără să altereze compoziția chimică a operei de artă și proprietățile ei fizico-chimice și mecanice.

Aplicarea unor tehnici analitice inițial dezvoltate în domeniul științelor materialelor (tehnici bazate în principal pe fenomene fizice și chimice) în studiul obiectelor de artă și arheologice ofera istoricilor și arheologilor informații cantitative care pot fi de folos în înțelegerea societăților din vechime. În ultimii ani, o nouă tendință a apărut în acest domeniu sub denumirea de arheometrie – „*aplicarea științelor în domeniul artei și arheologiei*”.

Pentru că operele de artă sunt unice și de foarte mare valoare, se impun întotdeauna restricții extrem de dure chiar și la prelevarea unor cantități infime din

materialul lor. Formula ideală ar fi utilizarea unor tehnici neinvazive de analiză. Metodele nedestructive de analiză sunt singurele acceptate, în special pentru unicatele de mare valoare (Adriaens, 2005, 1503). Nu toate metodologiile sunt adecvate probelor și uneori sunt necesare studii comparative pentru identificarea lor în maniera cea mai potrivită.

Lucrarea prezintă își propune să prezinte prin exemple demonstrative (rezultate din investigațiile artefactelor în laboratoarele proprii) compoziția, structura și caracterizarea unor artefacte din patrimoniu cultural din România, din diferite muzee sau colecții particulare: hârtie (carte veche), probe de ceramică (cahle Transilvania și diverse piese de ceramică), construcții arheologice (cretă). Se vor prezenta rezultatele obținute prin următoarele tehnici spectroscopice (UV-VIS, FT-IR, XRD, EDXRF), Raman, ICP-AES, tehnici cromatografice (GC-MS), tehnici termo-analitice (DSC, TGA), investigații microscopice (MO, SEM, AFM) pentru probele din seria celor menționate mai-sus. De asemenea, vor fi prezentate aspecte legate de influența poluanților asupra artefactelor ca factori de stres permanenți.

2. Metode de investigație distructive și non-distructive

Pentru a se dovedi utile metodele de investigație ale artefactelor, trebuie să implice un volum minim de probă, să prezinte o sensibilitate ridicată și să aibă abilitatea de a realiza profilul compozițional, structura sau proprietățile în straturile investigate (Dumitriu, 2011, 931).

Spectroscopie UV-VIS, atât în soluție cât și în stare solidă, prezintă avantaje majore precum un răspuns rapid, simplitate optică și ușurința cu care poate fi variată lungimea de undă. Servește la identificarea grupărilor cromofore din pigmentii prezenți în diverse probe, sau în diverse suporturi: papetare sau din piatră.

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), atât în pastile de KBr cât și în stare gazoasă sau în solvenți, servește la identificarea unor grupe funcționale organice cât și anorganice din diverși compuși chimici prezenți în eșantioane din obiecte de artă sau artefacte. FTIR asigură o analiză non-invazivă, non-distructivă pentru cantități mici de eșantion (Nakamoto, 1986).

Difracția de raze X (XRD): este una dintre cele mai uzuale metode de cercetare din știința materialelor. Este o metodă nedestructivă ce oferă informații structurale, despre gradul de cristalinitate al unei probe, și dimensiunea de cristalite prezente în diverse probe.

Florescența de raze X cu dispersie după energie (EDXRF): este o metodă nedestructivă, ce permite analiza compozițională în profunzime în domeniul de câțiva micrometri până la sute de microni și capacitatea de a determina compoziția diverselor artefacte.

Spectroscopia de emisie atomică cu plasma cuplată inductiv (ICP-AES):

este o metodă distructivă, necesitând dezagregarea probelor, prezintă un domeniu de linearitate întins pe 5-6 ordine de mărime, astfel încât ea poate fi teoretic folosită pentru determinarea atât a componentelor majori cât și a impurităților din probă, fără diluția probei. Limitele de detecție sunt, pentru foarte multe elemente, destul de scăzute, fiind cuprinse între 1-100 $\mu\text{g/mL}$, pentru metodele convenționale de introducere a probei.

Analiza microscopică: permite studiul diverselor caracteristici morfologice ale materialelor.

În cazul **microscopiei electronice cu baleiaj (SEM)**, fascicolul de electroni este folosit exclusiv pentru examinarea suprafețelor materialelor și determinarea dimensiunilor particulelor.

Microscopie de forță atomică (AFM) ajută la vizualizarea cu mare exactitate a topografiei și morfologiei suprafețelor, precum și la determinarea dimensiunilor particulelor probei.

Analiza termică: este o tehnică care poate oferi informații complementare, asupra naturii și conținutului produșilor gazeși eliberați dintr-un compus anume. În afara utilizărilor sale tradiționale, descompunerile cu temperatură programată, studiul cineticii și mecanismelor de reacție, determinarea purității materialelor, sunt de interes în arheologie. Calorimetria diferențială (DSC) ca și tehnică utilizată în această metodă servește la determinarea proprietăților termice fundamentale cum ar fi: temperatura de tranziție, căldura de tranziție și capacitatea calorică. Analiza termogravimetrică (TGA) reprezintă o tehnică pentru măsurarea pierderilor sau câștigului în greutate a probei analizate în funcție de temperatură.

Tehnicile cromatografice (GC, GC/MS). Metodele cromatografice sunt bazate pe adsorbția amestecului de substanțe (solid-lichid (GC); lichid-lichid (HPLC); gaz-lichid (GC-HPLC) pe un material adsorbant, urmată de desorbția succesivă (cu ajutorul unui dizolvant adecvat – eluant) a componentelor din amestec. Coloana de adsorbant poate fi înlocuită, în unele variante cu o foaie de hârtie poroasă preparată în mod special (**cromatografie pe hârtie**) sau cu un strat subțire de adsorbant fixat pe o placă de sticlă, cu ajutorul unui liant (**cromatografie în strat subțire**).

3. Studii de caz

Utilizarea tehnicilor analitice în studiul pieselor de ceramică

În cazul obiectelor de ceramică, se compară fie compoziția chimică fie cea mineralogică cu sursa geologică. Caracterizarea chimică implică determinarea elementelor, dar și cantitatea în care sunt prezente. Tehnicile utilizate: spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și spectrometria de fluorescență cu raze X (EDXRF), au permis analiza compoziției și provenienței unor eșantioane de cahlă din coronament de sobă prelevată din situl arheologic de la Vama Medievală,

secolele al XVII -lea și al XVIII-lea, Județul Brașov, și au condus la decelarea pe de o parte a compoziției ceramicii utilizate cât și compoziția vopselelor utilizate la ornamentarea acestor cahle (Ion, 2010, 393). Studiile de proveniență ale acestora au condus la caracterizarea și identificarea materiilor prime utilizate la realizarea artefactelor, contribuind la stabilirea căilor de transport ale materiilor prime, comerțul și schimbul acestora.

Ceramica este o varietate de caolin, $2(\text{SiO}_4\text{AlH})+\text{H}_2\text{O}$, un silicat de aluminiu dublu hidratat, format prin descompunerea feldspaturilor din anumite roci eruptive, prin acțiunea acidului carbonic și apei, sub presiune, și la temperaturi înalte. Pentru interpretarea rezultatelor oferite de tehnicile utilizate, trebuiesc cunoscute amănunte referitoare la tipurile de pigmenți utilizate în epoca respectivă din care provine artefactul supus analizei.

Din analiza XRF, se deduce următoarea compoziție chimică a emailului ce acoperă ceramica cahlilor, **tabelul 1**. Prezența unor anumite elemente în ceramica și în email-ul cu care s-a acoperit ceramica, poate oferi date interesante asupra tipurilor de materii prime utilizate în perioada medievală pentru aceste piese. Unele din aceste elemente se regăsesc în rețetele utilizate în pictura acelei epoci. Faptul că în compoziția ceramicii s-a descoperit zirconiu, este o dovadă a utilizării bentonitei ca materie primă.

Tabel. 1. Compoziția chimică a artefactelor analizate prin XRF și XRD

| <i>Piesa/Element</i> | <i>Vopsea verde</i> | <i>Vopsea albastră</i> | <i>Vopsea albă</i> | <i>Ceramică</i> |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| Na ₂ O | - | 3 | 4,2 | - |
| MgO | 2 | - | 2,1 | 2,9 |
| Al ₂ O ₃ | 20,2 | 18,5 | 24,2 | 17,6 |
| SiO ₂ | 30,2 | 36,9 | 36 | 52,6 |
| SO ₃ | 12,1 | - | - | 0,63 |
| Cl | 5,46 | 3,4 | 5,79 | 2,1 |
| K ₂ O | 2,23 | 3,89 | 1,67 | 3,45 |
| CaO | 2,16 | 2,2 | 3,27 | 9,66 |
| TiO ₂ | 1,29 | 1,21 | 1,63 | 0,985 |
| V ₂ O ₅ | 0,02 | 0,03 | 0,03 | - |
| Cr ₂ O ₃ | 0,04 | 0,05 | 0,041 | 0,04 |
| MnO | 0,043 | 0,04 | 0,079 | 0,22 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,53 | 2,17 | 1,96 | 9,17 |

| | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Co ₃ O ₄ | 0,070 | 0,24 | 0,02 | 0,069 |
| NiO | 0,1 | 0,36 | 0,02 | - |
| CuO | 0,047 | 0,064 | 0,042 | 0,02 |
| As ₂ O ₃ | 0,03 | 0,35 | - | - |
| PbO | 22,3 | 36,9 | 18,7 | 0,17 |
| ZnO | | - | - | 0,03 |

Studiul unor probe de ceramică din situl arheologic Tâmpa, provenind din Cetatea Brașovului - edificată între secolele al XIV-lea și al XVIII-lea

Cetatea Brașovului este considerată a fi una din cele mai puternice din Transilvania, ce păstrează numeroase vestigii (Poarta Ecaterinei, Poarta Scheilor, Bastionul Postăvarilor, Bastionul țesătorilor, Bastionul fierarilor). Pentru diverse piese de ceramică provenită din săpăturile arheologice provenite din această zonă, concomitent cu analizele de fluorescență de raze X, s-au efectuat analizele ICP-AES, iar rezultatele sunt prezentate în **tabelele 2 și 3**.

Tabel. 2. Compoziția chimică a artefactelor analizate prin ICP-AES (%)

| <i>Piesa/ Element</i> | <i>Ceramică oala</i> | <i>Email toartă cilindrică</i> | <i>Ceramică toartă cilindrică</i> | <i>Vopsea oală</i> | <i>Email vas plat</i> |
|---------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|--------------------|---------------------------|
| Si | 25,3 | 8,22 | 23,9 | 24,1 | 5,56 |
| Ti | 10,1 | 11,7 | 3,52 | 10,4 | 15,3 |
| Al | 3,34 | 7,05 | 1,69 | 3,71 | 6,42 |
| Fe | 3,05 | 1,84 | 1,06 | 3,55 | 4,17 |
| K | 1,21 | 1,13 | 0,36 | 1,17 | 0,49 |
| Na | 1,19 | 1,38 | 1,06 | 1,2 | 2,97 |
| Ca | 0,28 | 1,66 | 8,31 | 0,63 | 0,93 |
| Ba | 0,11 | 0,54 | 908 ppm | 931 ppm | 2,27 |
| Mg | 702 ppm | 0,30 | 0,13 | 0,14 | 0,15 |
| Zr | 147 ppm | 0,026 | 76,5 ppm | 139 ppm | 0,056 |
| Mn | 355 ppm | 0,021 | 356 ppm | 348 ppm | 0,025 |
| Cr | 85,3 ppm | 0,021 | 17,3 ppm | 9,5 ppm | 84 ppm |
| Zn | 71,2 ppm | 0,012 | 20,6 ppm | 63 ppm | 97 ppm |

| | | | | | |
|-------|----------|--------|----------|----------|---------|
| Sr | 46,4 ppm | 0,012 | 73,1 ppm | 49,7 ppm | 0,026 |
| Li | 24,9 ppm | 49 ppm | - | 24 ppm | 41 |
| Ag | 1,99 ppm | 29 ppm | 2,52 ppm | 1,65 ppm | 49 ppm |
| Pd | - | 44 ppm | 7,65 ppm | 72,9 ppm | 0,015 |
| Pb | - | 18,3 | 0,18 | - | 26,2 |
| Cu | - | 0,74 | - | - | 0,68 |
| Sn | - | 0,15 | - | - | - |
| Tl/Bi | - | 35 ppm | - | - | 26 |
| P | - | - | - | - | 0,22 |
| Sb | - | - | - | - | 0,17 |
| As | - | - | - | - | 5,4 ppm |
| Au | - | - | - | - | 55 |

Tabel. 3. Compoziția chimică a artefactelor analizate prin XRF (%)

| <i>Piesa/element</i> | <i>Email oală</i> | <i>Email toartă cilindrică</i> | <i>Ceramică toartă cilindrică</i> | <i>Ceramică oală</i> |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Na ₂ O | 3 | 3 | 4,9 | 4,9 |
| Al ₂ O ₃ | 22,1 | 24,3 | 20,5 | 4,9 |
| SiO ₂ | 45,3 | 49,5 | 56 | 55,7 |
| P ₂ O ₅ | 15 | - | 0,59 | 0,95 |
| Cl | 2,5 | 2 | 1,7 | 1,7 |
| K ₂ O | 1,7 | 2,18 | 2,44 | 2,75 |
| CaO | 1,4 | 3,05 | 1,52 | 0,976 |
| TiO ₂ | 1,87 | 1,37 | 1,09 | 1,12 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,063 | 0,063 | 0,044 | 0,051 |
| MnO | 0,13 | 0,07 | 0,11 | 0,11 |
| Fe ₂ O ₃ | 8,13 | 5,17 | 10,6 | 10 |
| CuO | 0,39 | 0,399 | - | - |
| PbO | 12,1 | 6,76 | - | - |
| MgO | - | 1,9 | - | - |
| alte | - | - | 1,78 | 1,7 |
| Zr | - | - | - | 0,6 |

Pentru corelarea datelor obținute experimental, s-au adăugat la prezenta lucrare și date de geologie și geografie, precum tipuri de roci, minereuri și răspândirea lor pe teritoriul României), concomitent cu cele de istoria artei.

Prezența cuprului a fost asociată cu prezența andezitelor – roci magmatice efuzive (eruptive) alcătuite din feldspați calcosodici, hornblenda, biotit, augit, piroxeni și cuarț, magnetită și ilmenită. Totodată analizele spectrale efectuate pe probe de minerale au pus în evidență următoarele asocieri de elemente minore: calcopirita, prin prezența elementelor mangan, cobalt, argint vanadiu; pirita, prin prezența elementelor zinc, cobalt, vanadiu, molibden, argint; magnetita prin prezența elementelor vanadiu, magneziu, cobalt, nichel.

De asemenea, în materia primă s-au identificat ca surse un amestec complex de minerale argiloase: caolinit, illit, montmorillonit etc. Pentru elementele decorative ale pieselor de ceramică s-au utilizat argile bazice și superbazice (cu conținut de Al_2O_3 între 30 – 45%), iar pentru corpul vasului de ceramică s-au utilizat argile acide cu 5-15% Al_2O_3 . În aceasta zonă predomină depozitele sedimentare de nisipuri, marne, argile. Depozitele imense de nisipuri, de vârstă neogenă (miocenă și pliocenă), sunt utilizabile la prepararea unor materiale de construcții (mortare la zidărie, straturi filtrante la drumuri, etc.), iar unele varietăți cuarțoase la fabricarea sticlei (de exemplu depozitul de nisip cuarțos de lângă Sovata). În afară de argile, în zonă există și zăcăminte de cuarțite și nisipul cuarțos (Lazarovici, 2003).

Totodată, se poate explica degradarea pieselor respective, prin prezența potasiului. Potasiul se poate hidrata sau deshidrata în funcție de condițiile de mediu. Pe măsură ce artefactele se usucă, potasiul este transformat în hidroxid de potasiu (KOH) și apoi carbonat de potasiu (K_2CO_3) după ce reacționează cu dioxidul de carbon din atmosferă. Prezența KOH face ca zona din jurul vasului să devină alcalină. Aceasta determină coroziunea stratului de Cu de pe vas, ceea ce explică prezența acestuia numai în email-uri. După ce s-au făcut aceste descoperiri, sugerăm ca vasele să fie ținute într-un mediu cu umiditate controlată spre a preveni degradarea ulterioară a acestora (Ion, 2011, 487).

Fără îndoială că și alte tehnici se pretează a fi folosite în decelarea compoziției și structurii componentelor din diverse artefacte. Așa este exemplul unor artefacte preistorice extrase din Peștera Gura Cheii-Râșnov (Cârciumaru, 2012, 1942). Materialul a fost identificat prin mai multe proceduri analitice: FTIR, EDXRF, ICP-AES, XRD.

Prin tehnica cromatografică GC-MS s-au putut pune în evidență prezența bitumului și a unor compuși similari: rășini și uleiuri de gudron, smoală și ceruri. În artefactele litice s-au identificat ca principali constituenți organici: acizi palmitic (C16: 0) și stearic (C18: 0), împreună cu acizi grași saturați (C14 miristic: 0, pentadecanoic C15: 0, C16 palmitic: 0, izo-C16: 0 C17: 0) și nesaturați (palmitoleic

C16: 1 și oleic C18: 1). Utilizarea GC-MS permite identificarea alcani C15 (cum ar fi $C_{23}H_{48}$ - tricozan, $C_{24}H_{50}$ - tetracosanil, $C_{25}H_{52}$ - pentacosan).

Analiza hârtiei de carte veche pictată

Picturile, frescele, cărțile și manuscrisele sunt părți inerente ale patrimoniului cultural. Într-un studiu realizat de Hochleitner et al., combinația XRF cu XRD a fost utilizată pentru a realiza banca de date a pigmentilor anorganici comuni utilizați (Hochleitner, 2003, 641). În mod similar cu XRF, difracția cu raze X a oferit date referitoare la pigmentii din picturile murale Romane, realizând astfel harta mineralelor și a elementelor de bază (Dooryhee, 2005, 663). Cu toate acestea, microscopia Raman este probabil cea mai utilizată tehnică moleculară pentru studiul pigmentilor. Kendix et al., au utilizat acest instrument pentru studiul picturilor arhitecturale din picturile de pe peretele „*Landhaus Bauer*”, o casă de țară în Hamburg creată de arhitectul neoclasic danez, C.F. Hansen (Kendix, 2008, 1104). În ultimii ani, numai instrumentele Raman cu fibra optică sunt disponibile pe piață pentru acest domeniu. Ele sunt nedistructive și elimină transportul artefactelor pentru analiza spectrochimică. Asemenea studii au fost realizate pe hârtia provenită de la Evanghelia 1740, pusă la dispoziție prin amabilitatea unui colecționar particular (*fig. 1*).

Cerneala a jucat întotdeauna un rol uriaș pe scena istoriei civilizației. Toate cernelurile au același scop de bază, de a pigmenta sau colora spațiile pe care sunt aplicate. Cerneala reprezintă o substanță lichidă sau vâscoasă, variat colorată, care conține uleiuri sicative, uleiuri polimerizate, albumine și coloranți și/sau pigmenti care servesc la scris, tipărit, ștampilat, gravat, etc. Colorantul este o substanță, de obicei organică, cu care se colorează diverse produse (fibre textile, piele, materiale plastice, etc.). Pigmentul reprezintă o particulă solidă, colorată, insolubilă în mediul în care este suspendată, întrebuințată în industrie pentru colorarea cernelurilor, lacurilor și vopselelor, a materialelor plastice, etc. Cernelurile au o anumită textură și anumite proprietăți (Doncea, 2009, 125).

Hârtia Evangheliei a fost analizată prin ICP-AES, iar analiza a pus în evidență următoarele elemente: Ag (8,9 mg/kg), Ti (109,5 mg/kg), Al (0,6%), Sr (98,4 mg/kg), Ca (646 mg/kg), Ba (0,24%), Si (1,79%), Mn (6,63 mg/kg), Fe (458 mg/kg), Cr (32,7 mg/kg), Mg (133 mg/kg), Na (334,5 mg/kg), B (282 mg/kg), Sn (660 mg/kg), Zn (37,7 mg/kg), P (587 mg/kg), Cu (43,3 mg/kg), K (300,9 mg/kg).

Toate acestea s-au corelat foarte bine cu datele EDXRF (*fig. 2*). În conformitate cu datele de literatură și cu ideea de a nu distruge probele supuse analizei, s-a aplicat tehnica spectrală prin reflexie total atenuată (ATR), (*fig. 3*). Această tehnică este aplicată probelor unde trebuie măsurată compoziția suprafeței și acesta este și cazul cernelii. Același tip de benzi spectrale s-a obținut pentru compusul majoritar, celuloza ca și în cazul transmisiei și reflexiei difuze (DRIFT) (Doncea, 2010, 96).

Analiza FTIR a cernelurilor colorate hărți sfârșitul secolului al XIX-lea

Analiza cernelii colorate de pe o hartă a Basarabiei (din colecție particulară) editată la București, în anul 1889.

Culoarea albastră a prezentat următoarele benzi de absorbție: dubletul 2960 cm^{-1} și 2880 cm^{-1} specifice grupărilor CH_3 și CH_2 din uleiul care se adaugă în cerneală, o bandă foarte intensă la 2088 cm^{-1} corespunzătoare cianului (albastrul are gruparea cian, la 2088 cm^{-1} , care provine de la albastru de Prusia, care este $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), o bandă mai puțin intensă la 1719 cm^{-1} corespunzătoare acetatului și o bandă mai puțin intensă la 1641 cm^{-1} corespunzătoare apei de cristalizare (fig. 4).

Pentru culoarea verde s-au identificat următoarele benzi de absorbție: dubletul 2960 cm^{-1} și 2880 cm^{-1} specifice grupărilor CH_3 și CH_2 din uleiul care se adaugă în cerneală, o bandă mai puțin intensă la 1739 cm^{-1} corespunzătoare acetatului o bandă mai slabă la 1705 cm^{-1} corespunzătoare oxidării celulozei, o bandă intensă la 1648 cm^{-1} corespunzătoare apei de cristalizare și o bandă la 1544 cm^{-1} corespunzătoare C=C sau gelatinei sau proteinei.

Pentru culoarea galben s-au identificat următoarele benzi de absorbție: dubletul 2960 cm^{-1} și 2880 cm^{-1} specific grupărilor CH_3 și CH_2 din uleiul care se adaugă în cerneală, o bandă mai puțin intensă la 1719 cm^{-1} corespunzătoare acetatului și o bandă intensă la 1648 cm^{-1} corespunzătoare apei de cristalizare.

Pentru culoarea kaki s-au identificat următoarele benzi de absorbție: dubletul 2926 cm^{-1} și 2856 cm^{-1} specific grupărilor CH_3 și CH_2 din uleiul care se adaugă în cerneală, o bandă mai intensă la 2088 cm^{-1} corespunzătoare ionului cian și o bandă intensă la 2642 cm^{-1} corespunzătoare hidroxiaminei clorurate.

Pentru culoarea maro s-au identificat următoarele benzi de absorbție: dubletul 2926 cm^{-1} și 2856 cm^{-1} specific grupărilor CH_3 și CH_2 din uleiul care se adaugă în cerneală, o bandă mai intensă la 2095 cm^{-1} corespunzătoare ionului cian și o bandă intensă la 1712 cm^{-1} corespunzătoare acetatului, o bandă la 1648 cm^{-1} corespunzătoare apei de cristalizare, o bandă la 1634 cm^{-1} corespunzătoare oxalatului, o bandă la 1418 cm^{-1} corespunzătoare carbonatului de calciu și o bandă care crește față de hârtie, la 909 cm^{-1} , corespunzătoare caolinului, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Pentru culoarea roșie s-au identificat următoarele benzi de absorbție: dubletul 2920 cm^{-1} și 2842 cm^{-1} specific grupărilor CH_3 și CH_2 din uleiul care se adaugă în cerneală, o bandă intensă la 1712 cm^{-1} corespunzătoare acetatului, o bandă la 1641 cm^{-1} corespunzătoare apei de cristalizare, o bandă la 1467 cm^{-1} corespunzătoare gumei arabice, o bandă la 1432 cm^{-1} corespunzătoare carbonatului de calciu, o bandă slabă de oxalat de calciu la 1369 cm^{-1} , o bandă la 1320 cm^{-1} corespunzătoare oxalatului de fier și două benzi care cresc în intensitate față de spectrul hârtiei, la 797 cm^{-1} corespunzătoare fierului care hidrolizează parțial celuloza și la 741 cm^{-1} care corespunde, probabil unei sări anorganice.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Mg | 817.57 | 646.55 | 690.48 | 1108.43 | 962.50 | 500.00 | 618.56 | 1013.16 | 1037.97 | 841.27 |
| Na | 4081.08 | 4379.31 | 6452.38 | 6542.17 | 5687.50 | 3705.13 | 5051.55 | 5513.16 | 7063.29 | 5523.81 |
| Sn | 405.41 | 86.21 | 2357.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1157.89 | 2265.82 | 3206.35 |
| Zn | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cu | 148.65 | 370.69 | 559.52 | 180.72 | 712.50 | 1358.97 | 855.67 | 0.00 | 139.24 | 301.59 |
| K | 439.19 | 344.83 | 1273.81 | 698.80 | 125.00 | 282.05 | 402.06 | 697.37 | 645.57 | 238.10 |

Analiza Sticlei

Proveniența obiectelor de sticlă poate fi determinată din compoziția chimică, pe baza clasificării compoziționale stabilindu-se o corelație cu anumite perioade istorice. Sticla din această perioadă prezintă un conținut de potasiu/magneziu, bicarbonat de sodiu și oxid de calciu foarte scăzut fiind formată din 66-72% SiO₂, 16-18% Na₂O și 7-8% CaO. Pentru acest tip de sticlă, compoziția elementelor poate fi folosită pentru a verifica dacă fragmente particulare sau obiecte sunt cu adevărat din perioada Romană dar de obicei nu transmite și alte informații.

În România, prima fabrică de sticlă se afla lângă Târgoviște și aparținea lui Matei Voievod (1650). Cu toate acestea, diverse relicve de sticlă au fost excavate din diverse situri arheologice, unul reprezentativ fiind cel de lângă Brașov. Analiza acestora s-a realizat prin XRF și ICP-AES. În urma analizei EDXRF pe probele de sticlă secolele XVII-XVIII extrase din situl arheologic Brașov (*fig. 5*), se concluzionează că sticlele analizate sunt sticle cu un conținut ridicat de silice, cu o concentrație relativ mare de Na₂O, este o sticlă de sodiu are compoziția 6SiO₂·CaO·Na₂O probabil utilizată ca sticlă rezistentă la variații de temperatură. Urmele de clor și sulf derivă cel mai probabil din cenușa folosită ca umplutură la fabricarea sticlei. Alumina utilizată în general pentru realizarea rețelei de sticlă, este în concentrație mare, iar aceste date sunt regăsite și în alte zone din Europa, în special din zona Mării Mediteraneene, așa cum raportează unii autori (Ion, 2015, 813).

Tabel 5. Compoziția chimică a unor sticle mai cunoscute

| <i>Componenți</i> | <i>Maronie (%)</i> | <i>Verde (%)</i> | <i>Sticlă albă (%)</i> |
|-------------------|--------------------|------------------|------------------------|
| SiO ₂ | 69,4 | 72,3 | 59,1 |
| CaO | 7,37 | 10,4 | 12,8 |
| MgO | 0,8 | 1,6 | 1,6 |
| PbO | - | - | 1,8 |
| ZnO | 0,03 | - | - |

| | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 3 | 5,2 | 5,4 |
| K ₂ O | 2,15 | 0,47 | 10,5 |
| Al ₂ O ₃ | 3,8 | 6 | 3,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,708 | 0,579 | 0,816 |
| P ₂ O ₅ | 9,12 | 0,56 | 0,93 |
| SO ₃ | 1 | 0,71 | 0,2 |
| Cl | 1,73 | 1,95 | 2,7 |
| CuO | - | - | 0,035 |
| TiO ₂ | 0,03 | - | - |

Analiza materialelor din situl arheologic Murfatlar-Basarabi

Situl arheologic Murfatlar-Basarabi se află pe malul drept al Văii Carasu, acum Canalul Dunăre – Marea Neagră, pe versantul nord-vestic al dealului Tibișir. A fost descoperit în anul 1957 în timpul unor lucrări de excavație a unui grup de muncitori, iar din anul 1960, în urma accentuării degradării sale, a fost supus unor lucrări de conservare-restaurare. Din păcate, nu toate lucrările efectuate au dat și rezultatele scontate, unele din măsurile adoptate având un efect nedorit de lungă durată, iar în prezent numai una (B4) din cele patru biserițe mai este vizitabilă, celelalte fiind serios deteriorate. Cele mai frecvente și agresive săruri ce se întâlnesc în piatră sunt: thenarditul (Na₂SO₄) sau mirabilitul (Na₂SO₄·10H₂O) (Charola, 2000, 327). Thenarditul crește în volum de mai mult de trei ori prin conversia la mirabilit, ori această creștere în volum este principala cauză a daunelor prin hidratare (fig. 6).

SO₂ rezultat de la motoarele cu ardere internă se oxidează la SO₃, și ulterior la acid sulfuric, ce este responsabil de distrugerea carbonatului de calciu și de conversia acestuia în sulfat de calciu CaSO₄·2H₂O - gips (Doehne, 2010, 1).

Din analiza termică realizată pe probe prelevate de la Biserițele Basarabi, se pot identifica CaSO₄·2H₂O prezent în toate tipurile de materiale deteriorate, KNO₃, prezent în eflorescența sărurilor în patină și în cruste, thenardit (Na₂SO₄) și mirabilit (Na₂SO₄·10H₂O), epsomit (MgSO₄·7H₂O) și hexahidritul (MgSO₄·6H₂O) (Ion, 2013, 89; Pop, 2013, 888). Pentru a ne edifica asupra prezenței sărurilor în zid, în exteriorul zidului și în apa din lacul existent în apropierea bisericii, am prelevat probe din toate aceste locuri și în urma analizei metalelor prin ICP-OES rezultatele au relevat prezența Al, Sr, Ca, Mg, Na, Zn, K (Ion, 2015a, 543).

Betonul, este un material versatil și robust de construcție, dar datorită porozității sale este susceptibil la atacul agenților externi, cum ar fi cloruri, sulfați, dioxid de carbon și alți poluanți care determină rata ridicată de degradare și deteriorare a betonului (Ion, 2015b, 612). Acesta a fost folosit în multe lucrări de conservare

și de restaurare, mai ales ca material pe bază de ciment, dar fără a cunoaște toate efectele negative ale acestui material asupra clădirii. Materialele pe bază de ciment expuse la sulfat prezente în pietre carbonatate (calcar) precum gipsul ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), poate induce semne de deteriorare, datorită prezenței etringitului ($[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sau thaumasitului ($\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{CO}_3) \cdot \text{SO}_4$) (fig. 7). Aceste faze noi solide pot conduce la afectarea materialului, care induce expansiunea, pierderea rezistenței, exfoliere și degradare severă a bisericuțelor (Irassar, 2005, 77).

Concluzii

Numeroase tehnici nedistructive bazate pe fenomene fizice, cum ar fi spectrometria de fluorescență de raze X cu dispersie după energie (EDXRF), difracția de raze X (XRD), spectrometria în infraroșu (FTIR, Raman) și microscopiile (SEM, AFM), diverse tipuri de microscopie electronică, precum și alte tehnici distructive, precum spectrometria de emisie atomică cuplată cu plasmă inductiv (ICP-AES), tehnicile cromatografice și analizele termice, și-au dovedit utilitatea în aplicații din domeniul muzeal. Aceste tehnici pot fi aplicate pentru a studia obiecte arheologice de diverse naturi – picturi, ceramici, sticle, emailuri, unelte din piatră, bronzuri, obiecte metalice din aur și argint. În această lucrare au fost prezentate doar o parte din multitudinea de probe analizate ce au stat la baza multor procese de conservare și restaurare din țară.

Acknowledgements: *Această lucrare a fost realizată prin Programul Parteneriate în domenii prioritare PNII, derulat cu sprijinul MEN-UEFISCDI, proiecte: PNII 222/2012 și PNII 261/2014.*



Fig. 1. *Evanghelia 1740 supusă studiului (colecție particulară)*

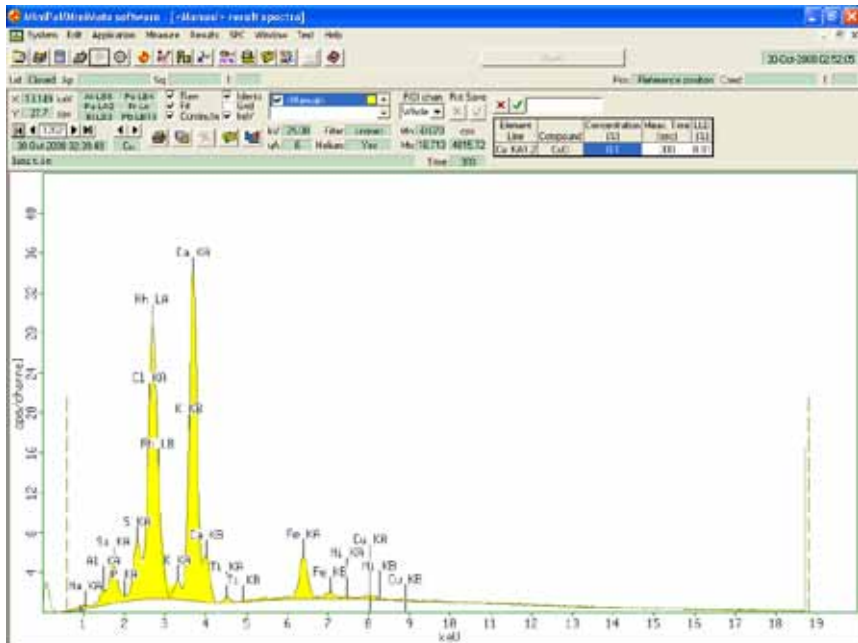


Fig. 2. *Diagrama EDRF pentru hârtia de Evanghelia 1740*

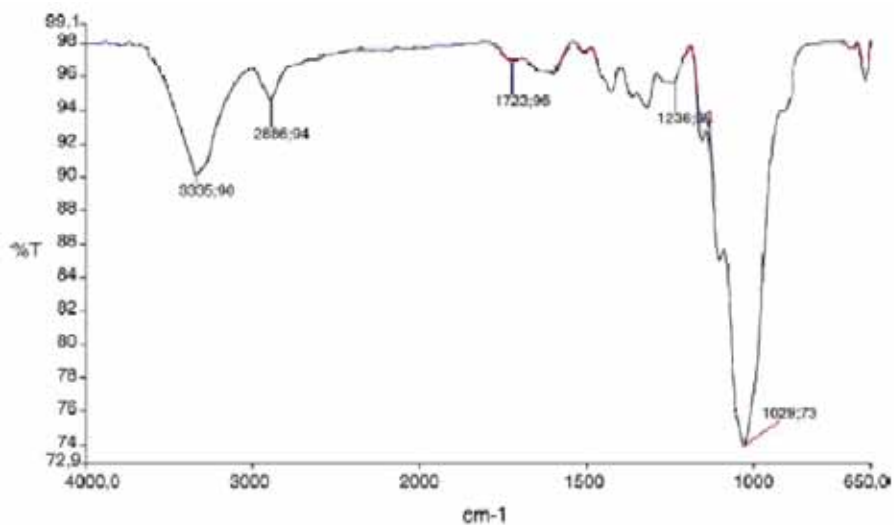


Fig. 3. FTIR pentru hârtia de Evanghelie 1740

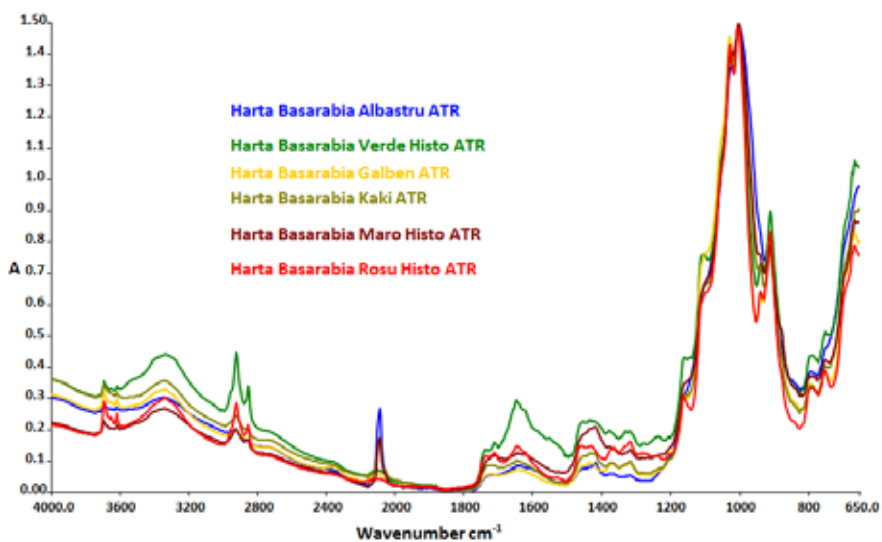


Fig. 4. FTIR pentru pigmenții utilizați la realizarea hârtii Basarabia, carte 1889



Fig. 5. Fotografii ale fragmentelor de sticlă supuse studiului

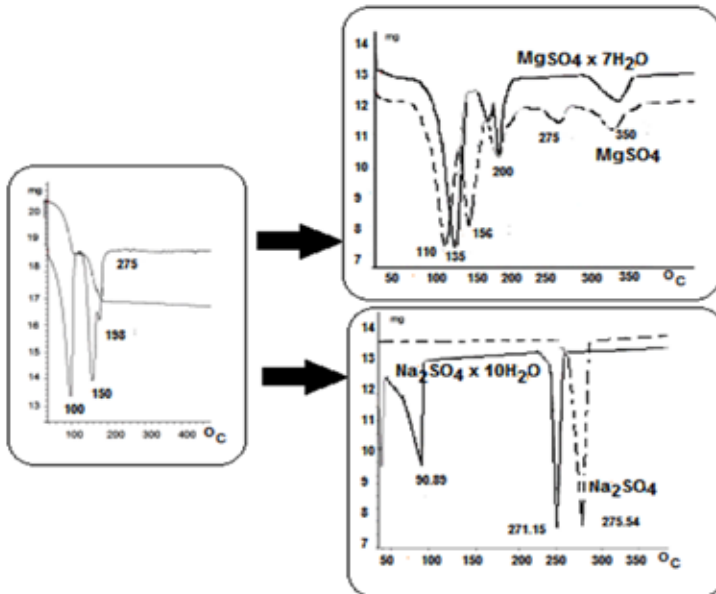


Fig. 6. Analizele termice pentru sărurile prezente în cretă

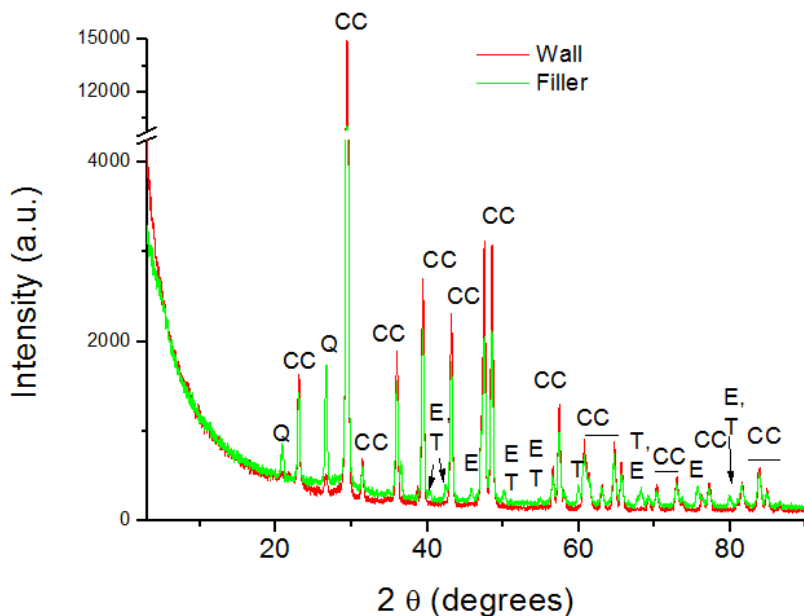


Fig. 7. Diagrama XRD pentru cretă și pentru umplutura aplicată la restaurare

Bibliografie:

- Adriaens, A., 2005, „Non-destructive analysis and testing of museum objects”, *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, Amsterdam.
- Cârciumaru, M., Ion, R. M., Nițu, E. C., Ștefănescu, R., 2012, „New evidence of adhesive as hafting material on Middle and Upper Palaeolithic artefacts from Gura Cheii-Râșnov Cave (Romania)”, *Journal of Archaeological Science*, vol. 39, Amsterdam.
- Charola, E., 2000, „Salts in the deterioration of porous materials: an overview”, *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 39, Washington.
- Doehne, E. F. and Price C., 2010, *Stone conservation: an overview of current research*. 2nd ed. Los Angeles, Calif.: Getty Conservation Institute, 1-10.
- Doncea, S. M., Ion, R. M., Fierascu, R. C., Bacalum, E., Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y., 2010, „Spectral methods for historical paper analysis. composition and age approximation”, *Journal Instrumentation Science and Technology*, vol. 38, Abingdon.
- Doncea, S. M., Ion, R. M., Fierascu, R. C., Dumitriu, I., Bacalum, E., 2009, „Iron gall ink-induced damage of cellulose from historical papers. Spectroscopic analyses”, *International Symposium MM&T*, Sunny Beach.
- Dooryhee, E., Anne, M., Bardies, I., Hodeau, J.-L., Martinetto, P., Rondot, S., Salomon, J., Vaughan, G. B. M., Walter P., 2005, „Non-destructive synchrotron X-ray diffraction mapping of a Roman painting”, *Applied Physics*, vol. A 81.
- Dumitriu, I., Fierascu, Ion, R. C., Bunghez, R. M., Bunghez, R. I., & Corobea, M. C., 2010,

- „Nanotechnology applied in archaeometry: Restoration and conservation”, *Proceedings of SPIE - the International Society for Optical Engineering*, vol. 7821, Bellingham.
- Dumitriu, I., Fierascu, R. C., Bunghez, R. I., Pop, S. F., Doncea, S. M., Ion, M. L., Ion, R. M., 2011, „Analytical methods for artefacts complex analysis”, *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 56, Bucharest.
- Hochleitner, B., Desnica, V., Mantler, M., Schreiner, M., 2003, „Historical pigments: a collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in order to create a database”, *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 58, Amsterdam.
- Ion, R. M., Turcanu-Carutiu, D., Fierascu, R. C., Fierascu, I., Bunghez, I. R., Ion, M. L., Teodorescu, S., Vasilevici, G. and Raditoiu, V., 2015, „Caoxite-hydroxyapatite composition as consolidating material for the chalk stone from Basarabi-Murfatlar churches ensemble”, *Applied Surface Science*, vol. 358B, Amsterdam.
- Ion, R. M., Coșuleț, St., Ion, M. L., Niculescu, V. I. R., Gorincu, I., Rugina, F., 2006, „Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation”, *PRIOCHEM Symposium*, Bucharest.
- Ion, R. M., Ion, M. L., Fierascu, R. C., Dumitriu, I., Rugina, F., Coșuleț, St., Niculescu, V. I. R., 2007, „Studii de arheometrie asupra artefactelor ceramice din patrimoniul muzeal romanesc”, *Proceeding of Session of Communications UVT*, Târgoviște.
- Ion, R. M., Fierascu, R. C., Fierascu, I., Senin, R. M., Ion, M. L., Leahu, M., 2015a, „Influence of Fântânița Lake (Chalk Lake) Water on the Degradation of Basarabi-Murfatlar Churches”, *Engineering Geology for Society and Territory*, vol. 8, Switzerland.
- Ion, R. M., Teodorescu, S., Ion, M. L., 2015b, „Raman spectroscopy for non-destructive analysis of some pigments, glazes and coloured glasses”, *ArheoVest*, JATEPress Kiadó, Nr. III, Szeged.
- Ion, R. M., Ion, M. L., Fierascu, R. C., Serban, S., Dumitriu, I., Radovici, C., 2010, „Thermal analysis of romanian ancient ceramics”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 102, Budapest.
- Ion, R. M., Bunghez, I. R., Pop, S. F., Fierascu, R. C., Ion, M. L., Leahu, M., 2013, „Chemical weathering of chalk stone materials from Basarabi Churches”, *Metahurgia International*, Vol. 18, Bucharest.
- Ion, R. M., Dumitriu, I., Fierascu, R. C., Ion, M. L., Pop, S. F., Radovici, C., Bunghez, R. I., Niculescu, V. I. R., 2011, „Thermal and mineralogical investigations of historical ceramic: A case study”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 104, Budapest.
- Irassar, E. F., Bonavetti, V. L., Trezza, M. A. and González, M. A., 2005, „Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 27.
- Kendix, E., Moscardi, G., Mazzeo, R., Baraldi, P., Prati, S., Joseph, E., Capelli, S., 2008, „Far infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39.
- Lazarovici, G., *Preistoria în Sud-Estul Transilvaniei, în „România din Covasna și Harghita”*, Miercurea Ciuc, 2003.
- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Willey, New York, 1986.
- Pop, S. F., Ion, R. M., 2013, „Thermal analysis of the chemical weathering of chalk stone materials”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 15, Bucharest.