

## ЗА КОНСЕРВАЦИЯТА НА ОЛОВНАТА МАТРИЦА С ИМЕТО НА ЦАР ИВАН ШИШМАН

ИВАН ЧОКОЕВ, АНТОНИНА КОСТОВА

Този интересен сфрагистичен паметник, съдържащ името на цар Иван Шишман, е открит при редовни археологически разкопки във В. Търново през 1947 г. от Т. Николов, тогавашен директор на местния музей. Публикуван е малко по-късно, през 1950 г., от проф. Т. Герасимов, който го определя като оловна матрица за восъчни печати.<sup>1</sup> Последната представлява кръгла плочка с диаметър 25 мм и дебелина 5 мм. Върху лицето и е гравирани царска фигура в цял ръст, насреща. Отляво и дясно чрез монограми са обозначени името и царската титла.<sup>2</sup> Обратната страна на плочката е без изображение и има неравна повърхност.

Според Герасимов "повърхността на матрицата при намирането и е била покрита с тънка корица от варовито вещество, образувана от разтворения от дъждовната вода хоросан от мазилката на съборените части от кулата, гдето е намерена"<sup>3</sup>. От това описание става ясно, че пластинката е била покрита с мръснобяла /сива или жълта/ наслойка от оловни съединения, най-вече хидратирани окиси и карбонати  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , а не с варовито вещество, както пише Герасимов.<sup>4</sup> Самите хидратирани съединения се получават вследствие взаимодействието между метала, кислорода и въглеродния двуокис, съдържащи се в подпочвените води.<sup>5</sup>

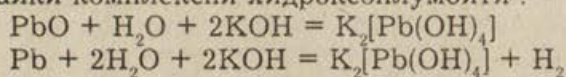
След отстраняване на корозионните наслаги и консервация оловната матрица е била аранжирана през 1985 г. в нумизматичната зала на Великотърновския археологически музей. За съжаление, след известно време нейният експозиционен вид силно се е влошил вследствие побеляване на значителни участъци от металната повърхност.

От микроскопските наблюдения се установи, че под лаковото покритие оловното отново се беше активирало химически, а като резултат се бяха образували бели, леко сивеещи корозионни продукти. Под тях иначе гладката повърхност беше сравнително дълбоко разядена. Натрупване на повече соли се наблюдаваше и в пукнатините по лицето на матрицата. Причините за тези нежелани новопротичащи процеси могат да се търсят в непълното отстраняване на корозионните продукти и третиращите химикали от предишната консервация. Много по-вероятно е обаче рецидивната корозия да е

резултат на некомпетентна намеса от страна на нераставрители във времето между откриването и лабораторната консервация на матрицата, както и на поставянето и след обработката в силно замърсената въздушна среда, каквато безспорно е била тази на новоподредената археологическа експозиция - следи от органични киселини, изпарения от съхнещи бои, лепила, текстил, дървени плоскости. В тези условия след време върху оловото се развива активна корозия, отново се образува  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  и металната повърхност добива млечнобял оттенък.<sup>6</sup> Доказано е освен това и вредното влияние на поливинилацетатните лепила върху оловото.<sup>7</sup> Изглежда и взимането на отпечатъци от матрицата, извършено не от реставратори, също е допринесло за химическото активизиране на нейното лице.

Необходимостта от премахване на новополучените реакционни продукти, както и стабилизирането на оловната повърхност доведе до нова консервационна намеса от наша страна. За отстраняването от оловото на хидратирания окиси, карбонати, а и други метални съединения Плендърлейт препоръчва няколко метода: електро - химична и електролизна редукция; обработка със солна киселина, последвана от неутрализация с амониев ацетат; както и използването на йонообменни смоли.<sup>8</sup>

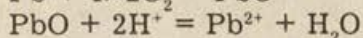
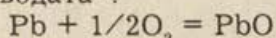
Стандартните редукционни методи не бяха за препоръчване в случая, тъй като трябваше да се запази плитко гравираният лик на матрицата - оловото, макар и слабо, е разтворимо във водните разтвори на натриевата основа. Амфотерният оловен окис, както и самото олово взаимодействат с концентрирани алкални основи, давайки комплексни хидроксоплумбити<sup>9</sup>:



Солнокиселият метод се използва за по-груби предмети, с големи корозионни наслаги, а в случая бе необходимо да се извлекат всички соли натрупвания от реакционните язви и технологични пукнатини по плиткорелефната матрица. Ето защо най-добре бе третирането на този сфрагистичен паметник да се извърши с помощта на йонити. При работата с тях не се използват химически реактиви и следователно не се налагат допълнителни процедури за тяхното отстраняване. Напротив, прилагането на йонити щеше да гарантира в случая и извличането на корозионните продукти и на химикалите, използвани при предишните почиствания на предметите. Отстраняването на подобни онечиствания се явява от съществено значение за по-нататъшната химическа стабилност на оловните експонати.

Плендърлейт препоръчва използването на катионити в гореща дестилирана вода. При това третиране не се засяга металът, но корозионните съединения се разтварят постепенно. Оловните йони се свързват със смолите и се заменят с водородни, а от топлината течност се отделя въглероден двуокис.<sup>10</sup>

Експерименталното третиране с катионит Вофатит-KPS на проби от археологическо олово, покрито със сивобели наслаги, показва, че процесът на извличане на корозионните продукти е твърде бавен и продължава денонощия. В последното обстоятелство се проявява и недостатъкът на метода, тъй като водата до известна степен разтваря оловото. При достъп на кислород оловото бавно взаимодейства с всички киселини, в т.ч. и с много слабите, а дори и с водата<sup>11</sup>:



Устойчивостта на оловото спрямо водата силно се влияе и от съдържанието на въглеродния двуокис в нея. При малка концентрация разтворимостта му намалява, тъй като върху неговата повърхност се образува слой практически нератворим оловен карбонат,  $\text{PbCO}_3$ . Напротив, при по-високи концентрации на  $\text{CO}_2$  се образува оловен хидрогенкарбонат,  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ , който преминава в разтвора.<sup>12</sup>

Тези проблеми, както и необходимостта от запазване на релефа на матрицата наложиха експериментално определяне разтворимостта на оловото във вода, съдържаща различни йонити. За целта бяха използвани вофатити - йонообменни смели, производство на химическия комбинат в Битерфелд /Германия/. Като катионит бе употребен KPS, а като анионит SBK.<sup>13</sup> Тъй като те имат определен капацитет за извличане на йони и се налага регенерирането им, ние проведохме опити както със съвсем нови йонообменни смоли, така и с регенерирани.<sup>14</sup> Малки парченца олово със сравнително еднакви тегла /3-4 г/, изрязани от почистена оловна пластина, дебела около 1 мм, бяха засипвани с около 100 мл от различните йонити. Понеже скоростта на йонообмена зависи от площта, върху която се осъществява той, близките тегла на пробите дават възможност да се следят и сравняват текущите резултати от паралелните опити. Данните от тях са представени в табл. 1. Първата колона показва часът след началото на експеримента, в който са извършени измервания на теглата на отделните проби, а в следващите колони са дадени резултатите от самите измервания:  $m_1$  - информира за промяната на теглото на оловната пластинка, поставена в нов катионит,  $m_2$  - за регенериран катионит,  $m_3$  - за регенериран анионит,  $m_4$  - за смес от анионит и катионит /регенерирани/,  $m_5$  - за олово, поставено само във вода /без йонит/.

За да бъдат сравнени резултатите от 5-те опита, данните бяха обработени така, че да се изясни какво количество от всеки грам отделна проба метал се е разтворило след определено време. Преизчисленията бяха извършени по формулата  $\frac{\Delta m_i^a}{m_i^o}$ , където  $i$  е означена номерацията на съответния опит /от 1 до 5/, а  $\Delta m_i^a$  е

разликата между началното тегло на *i*-та проба и това след определен брой часове -  $a^{15}$ . Разтворените количества от всеки грам отделна проба  $\Delta m_i$  след 78 часа, 294 и 1374 часа /т.е. след около 3 съответно 12 и 57 денонощия/ са представени в табл. 2

Картината на разтварянето на оловото при използването на различни йонити или смеси от тях става още по-ясна, ако резултатите от табл. 2 се подредят по възходящ или низходящ ред. В табл. 3 те са показани в низходящ.

Оказва се, че оловото се разтваря най-много в регенерирания катионит, дори по-добре отколкото само във вода. Това се обяснява с разтварянето на оловото във водата и последващото поглъщане на новообразуваните оловни йони от смолата. Освен това регенерираният катионит по-добре разтваря оловото отколкото нерегенерираният: последният е в натриева форма, докато възстановяването на катионита за експеримента бе извършено с киселина, т.е. йонитът е преминал във водородна форма, което изяснява неговото по-активно въздействие върху оловото. Прави впечатление, че в регенериран анионит оловото се запазва най-добре, което може да се обясни с поемането от йонита на разтворения във водата въглероден двуокис - беше посочено, че разтварянето на олово във вода силно зависи от съдържанието на  $CO_2$  в нея. Ниска е разтворимостта на този метал и при положение, че се използва смес от катионит и анионит.

На базата на проведения експеримент и последвалите го изводи ние решихме да третираме матрицата в началото с нов катионит, смесен с определено количество регенериран анионит /5:1/. След престой от 96 часа се оказа, че солите от пукнатините и язвите не са напълно извлечени, поради което ние продължихме обработката на печата, но с регенериран анионит. Експериментално определеното забавено разтваряне на оловото в присъствие на тази йонообменна смола ни позволи да третираме обекта с нея малко повече - 138 часа. Процесът на извличане на солите беше следен през определено време, а в края на посочения период вече не се забелязваха кристали в дефектите на повърхността. С цел максималното отстраняване на всякакви йони, замърсители третирането завърши с 24-часов престой на матрицата в катионит в смес с анионит /5:1/

След обработката с йонити матрицата бе поставена в химически неактивна атмосфера с цел да се образува предпазна корица от оловен окис, незамърсена от странични съединения. Този химически твърде инертен слой гарантира при определени условия стабилното експозиционно поведение на оловния предмет.<sup>16</sup> Допълнително матрицата бе покрита с изолационен филм от Паралоид В-72.

В заключение може да се каже, че тук описаният ход на третиране с различни йонити може да се прилага за отстраняване продуктите от вторично протекли корозионни процеси върху различни оловни предмети. Този ход може да търпи корекции според скоростта на извличане на солите от дефектите на металната повърхност.

Табл. 1

Прес- той /ч./	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$
0	3,669	3,436	3,567	4,162	3,799
6	3,668	3,435	3,567	4,162	3,797
14	3,667	3,433	3,566	4,161	3,794
22	3,666	3,432	3,566	4,161	3,793
30	3,665	3,430	3,566	4,159	3,792
78	3,663	3,423	3,565	4,157	3,792
126	3,663	3,423	3,565	4,156	3,791
198	3,662	3,422	3,563	4,155	3,790
294	3,659	3,420	3,563	4,153	3,789
390	3,658	3,409	3,563	4,153	3,787
1374	3,656	3,388	3,561	4,151	3,765

Табл. 2

	след 78 ч.	след 294 ч.	след 1374 ч.
$\Delta m_1$	0,0016	0,0027	0,0035
$\Delta m_2$	0,0038	0,0047	0,0140
$\Delta m_3$	0,0006	0,0011	0,0017
$\Delta m_4$	0,0012	0,0022	0,0026
$\Delta m_5$	0,0018	0,0026	0,0089

Табл. 3

	след 78 ч	след 294 ч.	след 1374 ч.
$\Delta m_2$	0,0038	0,0047	0,0140
$\Delta m_5$	0,0018	0,0026	0,0089
$\Delta m_1$	0,0016	0,0027	0,0035
$\Delta m_4$	0,0012	0,0022	0,0026
$\Delta m_3$	0,0006	0,0011	0,0017

## БЕЛЕЖКИ

1. Герасимов, Т. Матрица за восъчни печати с името на цар Иван Шишман, Разкопки и проучвания, т. 4, 1950, с. 45-46

2. По-късно проф. Герасимов отрича автентичността на този паметник, базирайки се на "необичайното" разположение на монограмите - при отпечатването им в негатив царската титла предшества името. Т. Герасимов. Фалшиви печати на българските царе от X, XIII, XIV в., Археология, 1970, 2, с. 42. Точно това разположение на монограмите и фактът, че пластинката е намерена по време на археологически разкопки карат Й. Юркова да отхвърли последните твърдения на Герасимов. Й. Юркова, Вл. Пенчев. Български средновековни печати и монети, С., 1990, с. 60-61

3. Герасимов, Т. Матрица за восъчни ... с. 45

4. Николаев, Л.А. Общая и неорганическая химия, М., 1974, с. 511

5. Плендърлейт, Х. Консервация и реставрация на старинни предмети и художествени творби, С., 1971, с. 227. Трябва да се отбележи, че наслагите, покривали матрицата при нейното откриване, типични за корозията в почвени условия, са безспорно доказателство за нейната автентичност.

6. Пак там, с. 226

7. Oddy, W. A. An unsuspected danger in display, Museums Journal, 1973, 1, 27-28

8. Плендърлейт, Х. Цит. съч., с. 227-232

9. Николаев, Л.А. Цит. съч., с. 511-512

10. Плендърлейт, Х. Цит. съч., с. 230

11. Реми, Г. Курс неорганической химии, т. 1, М., 1972, с. 525

12. Некрасов, Б.В. Основы общей химии, т. 1, М., 1973, с. 629

13. Йонообменните смоли са твърди, неразтворими и отчасти нъбъбващи във водни разтвори полимери, съдържащи йонообменни групи. И двата използвани в случая йонити са във форма на гранули със сфероидна форма /диаметър под 1 мм/ от съполимер на стирол и дивинилбензол. Катионитът KPS съдържа активната група  $-SO_3H$  в натриева форма, а анионитът SBK -  $N(CH_2)_2C_2H_4OH$  в хлоридна форма. За повече подробности вж. фирмените издания на WOFATIT, както и различните химични справочници.

14. За регенерацията на йонообменните смоли вж. Х. Плендърлейт, цит. съч., с. 230-231; В. Инкова. Методи и средства за борба с рецидивното корозионно разрушаване на археологически предмети от мед и сплавите и. МПК, 1975, 4, с. 37

15. Например за да определим с колко грама е намаляла проба No 2 след 294 часа, трябва от началното и тегло 3,436 г /табл. 1/ да извадим това след 294 ч. - 3,420 г и полученият остатък да разделим на началното тегло:

$$\Delta m_{294} = \frac{3,436 - 3,420}{3,436} = 0,0047$$

16. За инхибиране на оловни предмети се препоръчва 5-10% разтвор на натриев хексаметафосфат. Вж. В. Инкова. Използване на инхибиторите при консервацията на археологически метални предмети. ИНИМ, т. 1, С., 1976, с. 57; К. Драганова. Използване на електрохимичната редукция за консервация на археологически предмети от олово. ИНИМ, т. 1, С., 1976, с. 124

ON THE CONSERVATION OF THE LEAD MATRIX BEARING  
THE NAME OF CZAR IVAN SHISHMAN

/summary/

Ivan Chokoev

The paper is on the second conservation of a unique sphragistic object: the wax stamp lead matrix of Czar Ivan Shishman. The newly come up salts have been removed with ion-exchange resins, having prior to that, experimentally established the solubility of lead in different ionites by the German made WOFATIT.