

Avtor: Zoran Milić

## Vsebina

1. Lastnosti in korozija
2. Shranjevanje pred obdelavo
3. Preiskave
4. Čiščenje
5. Restavriranje
6. Zaščita
7. Shranjevanje in rokovanje z muzejskim gradivom
8. Primeri
9. Literatura

## 1. Lastnosti in korozija

### *Lastnosti*

Srebro (Ag) je bela, svetleča, mehka in kovna kovina s trdoto med 2,5 in 3,0 po Mohsu. Je trše kot zlato in mehkejša od bakra. Tali se pri 962 °C in vre pri 2212 °C. Njegovo atomsko število je 47, atomska masa 107,9 in gostota 10,5 g/cm<sup>3</sup>. Toploto in električni tok prevaja bolje kot katerakoli druga kovina.

V naravi se pojavlja v elementarni kovinski obliki (samorodno) oziroma bolj pogosto v mineralni obliki. Najbolj pogosta sta minerala argentit (srebrov sulfid – Ag<sub>2</sub>S) in kerargirit (srebrov klorid – AgCl), tj. roževinasto srebro. V naravi najdemo tudi zlitino srebra in zlata, ki so jo poimenovali **elektrum** in vsebuje 20–45 % Ag. To je bila prva kovina, ki so jo uporabili za izdelavo kovancev. Verjetno jo je prvi uporabil lidijski kralj Gyges v 7. stoletju pr. n. št. Gre za ingot elektruma nepravilne oblike z njegovim pečatom, ki mu je določal tržno vrednost.

Zaradi svoje lepote, redkosti in žlahtnega leska je srebro zelo cenjena kovina. V antiki so njegov lesk primerjali z lunino svetlobo. Alkimisti so ga poimenovali luna ali diana po boginji lune in mu dali simbol polmeseca. Poleg lepote ima srebro tudi zelo dobre mehanske in fizikalne lastnosti, ki mu zvišujejo vrednost. Je dober toplotni in električni prevodnik in je zelo voljna

kovina, kar pomeni, da ima dobre mehanske lastnosti. Iz srebra se izdelujejo žice za oblikovanje filigranskih izdelkov (nakita) in lahko ga kujemo v tanke lističe za posrebitve drugih materialov. Bilo je zelo pomembna kovina za kovanje denarja. Veliko so ga uporabljali za okraševanje pohištva. Koloidne suspenzije srebra so uporabljali za dekoriranje glazirane keramike. V starejših zgodovinskih obdobjih je bilo na razpolago več zlata kot srebra, saj so zlato pridobivali s pobiranjem iz rek, medtem ko je bilo treba srebro šele izkoptati. Srebro in zlato sta bila v splošni rabi v zgodnji sumerski dobi, medtem ko je predstavljalo srebro v istem času v Egiptu redkost. Vse do grško-rimske dobe ga ni bilo v velikih količinah. Ker je bilo srebro sprva na razpolago manj kot zlata, je imelo tudi višjo vrednost. S povečevanjem proizvodnje srebra pa je njegova vrednost padala. Tako je bila cena srebra v času Kristusovega rojstva 1/9 vrednosti zlata, v srednjem veku 1/15, ob prehodu 19. v 20. stoletje 1/34, leta 1930 še 1/43 in leta 1939 le 1/70. Danes njegova vrednost dosega le 1/100 vrednosti zlata.

Srebro skupaj z zlatom uvrščamo med žlahtne kovine, kar pomeni, da je kemijsko relativno stabilno in zelo težko reagira s snovmi iz okolja. Ima visok oksidacijski potencial (E<sub>0</sub> = +0,8 V) in je v napetostni vrsti

uvrščeno med baker in zlato, desno od vodika, ki loči žlahtne od nežlahtnih kovin (glej 3.1 Kovine). Zaradi svoje mehкости je čisto srebro praktično neuporabno. Navadno mu dodajamo različne količine bakra, ki mu določa čistost in omogoča, da postane primerno za praktično uporabo. Naravno srebro vsebuje do 5 % nečistoč, kot so baker, svinec ali celo železo. Surovo srebro ima 80% čistost ali celo manj kot 50%. V Angliji so že v 13. stoletju v času vladanja Edvarda I. določili standardno čistoto srebra in sistem pečatov, ki so označevali predpisano kvaliteto. Znane so kakovostne stopnje:

- Sterling silver z 925 deli srebra in 75 deli drugih kovin, v glavnem bakra.
- Britanski standard je bil obvezen med letoma 1697 in 1719 in je vseboval 95,8 % Ag.
- Sheffielddove plošče so bakrene plošče, z obeh strani obložene s tankimi plastmi srebra. Postopek izdelave teh plošč je vpeljal Thomas Boulsover po letu 1743.
- Elektroplatirano nikljevo srebro (EPNS) so bakrove ali nikljeve plošče, galvansko prevlečene s čistim srebrom.
- V Nemčiji so poznali naslednje stopnje čistosti srebra: 800/000, 900/000, 925/000 in 935/000. To na primer pomeni 800 g srebra v 1000 g zlitine ali 80% srebro.
- Nekoč so čistost srebra označevali v **lotih**, tako kot čistost zlata v **karatih**. Čisto srebro 1000/000 je imelo 16 lotov. Običajno uporabno srebro v 17. stoletju pa je imelo 14 lotov, torej 875/000 čistosti (10, 16).

Z višanjem vsebnosti bakra se srebru povečuje trdota in obenem zmanjšuje plastičnost, kar pomeni, da ga je težje kovati in potiskati (tanjšati in vleči). Pri tem se mu spreminja barva od bele do rumene.

Poleg srebra se uporabljajo tudi nadomestki zanj, ki so cenejši in bolj odporni proti zunanjim vplivom. Poznano je novo srebro, ki nastane tako, da del cinka v medenini nadomestijo z nikljem. Tako medenina pridobi srebru podobno barvo. Nikelj izboljša tudi korozijske lastnosti zlitine. Veliko umetno-obrtnih in etnografskih predmetov je izdelanih iz novega srebra, ki ga imenujejo tudi argentan, alpaka ali pakfong. Pogosto so predmeti iz te zlitine še posrebrni.

### Korozija

Pri sobni temperaturi reagira srebro le neznatno s kisikom iz zraka. Pri tem nastaja izredno tanka brezbarvna plast srebrovega oksida ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Kljub tej zaščitni oksidni plasti pride do reakcije srebra z žveplom iz zraka, pri čemer nastaja temna plast srebrovega sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Najpomembnejša povzročitelja temnenja srebra sta žveplovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in karbonilsulfid ( $\text{OCS}$ ). Korozivnost obeh spojin je odvisna od njune koncentracije na površini srebra, medtem ko ima voda vlogo pospeševalca reakcije. Za temnenje zadostuje že koncentracija 0,001 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ . Vpliv žveplovega dioksida ( $\text{SO}_2$ ) na srebro je minimalen.

Čim bolj je zrak vlažen, tem hitreje srebro temni. Pri tem ima torej vlaga bistveno vlogo. Vlaga se namreč adsorbira v oksidni plasti ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), kjer se tvori vodikov peroksid, ki okvari oksidno kristalno strukturo. Tako srebrovi ioni skozi te poškodbe prodrejo s kovinske površine na oksidno površino, kjer hitro reagirajo z žveplovimi spojinami iz zraka v temni srebrov sulfid, ki se ne raztaplja v vodi. Videz temne plasti se spreminja z njeno debelino in enakomernostjo. Tako se barva spreminja od rumene prek rjave in modre do črne (glej **slika 6**). Neenakomerna plast je grda in daje predmetu videz umazanosti in zanemarjenosti (**slika 1**), medtem ko je enakomerna in kompaktna



**Slika 1:** Omačnica – srebro: grda in neenakomerna patina



**Slika 2:** Čaša – srebro: žlahtna temna patina

plast srebrovega sulfida, ki je lahko poleg tega zelo lepe barve, videti kot žlahtna patina (**slika 2**). Temnenje srebra je njegova bistvena pomanjkljivost v primerjavi z zlatom. Srebrno površino potemnijo tudi ostanki hrane, ki vsebujejo žveplo (jajca, ribe, zelenjava). Temnenje se pojavlja tudi kot posledica reakcije z žveplom, ki ga oddajajo druge snovi, ki jih uporabljamo v muzejih za razstavne ali depojske namene (stenske barve, kazeinska lepila, tekstil, guma).

Srebrni predmeti, ki jih najdemo v arheološkem okolju, so navadno zelo korodirani in krhki. Neredko so deli takega predmeta, ali kar cel predmet, popolnoma korodirani in oblika je ohranjena le še v korozijskih



Slika 3: S-fibula – srebro: površina prekrita z zeleno bakrovo korozijo

produktih. Korozijska plast je največkrat mešanica sivega in voščenelega kerargirita ( $\text{AgCl}$ ) z rjavim bromiritom ( $\text{AgBr}$ ) ter je obarvana z rožnatim kupritom ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) in/ali črnim bakrovim in srebrovim sulfidom ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Ker je baker manj žlahten od srebra, bo korodiral prednostno in se bo nalagal na površini predmeta ali celo med kristalnimi zrnji srebra, v obliki zelenih korozijskih produktov. Pri tako korodiranem predmetu je optično težko ugotoviti, ali je izdelan iz srebra ali bakra (slika 3). Pri predmetih, izdelanih iz obeh kovin kombinirano, deluje baker kot katodna zaščita srebra. V teh primerih baker popolnoma propade, medtem ko se srebro zelo dobro ohrani.

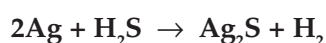
Svetleč ali korodiran arheološki srebrni predmet je pogosto zelo krhek, ki se laže/hitreje lomi, zato ukrivljenih predmetov ni mogoče ravnati. Krhkost je posledica bodisi medkristalne korozije, ki nastaja na meji faznih zrn (glej 3.1 Kovine), ali pa faznih sprememb – pretvorbe ene kristalne faze v drugo.

Patina srebrnih predmetov, ki so najdeni v morju, lahko poleg vsega tega vključuje tudi železove okside in kalcijev karbonat.

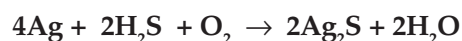
Zgodovinski umetnoobrtni predmeti, ki niso bili najdeni v arheološkem okolju, so bolj ohranjeni, srebro je še vedno upogljivo in korodirana plast se redko zajeda globlje v kovino.

Dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), ki so v onesnaženem zraku, ne reagirajo s srebrom neposredno, temveč tudi do desetkrat pospešijo reakcijo srebra z žveplovodikom. Bencinski motorji s katalizatorjem še bolj onesnažujejo zrak z dušikovimi oksidi, kot so to počeli motorji na osvinčen bencin. V tem smislu je srebro danes še bolj ogroženo.

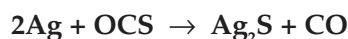
Reakcijski mehanizem nastajanja  $\text{Ag}_2\text{S}$  ni povsem pojasnjen, ker gre za precej kompleksen proces, lahko pa reakcijo zapišemo kot stehiometrično reakcijsko formulo:



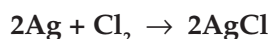
Možna je tudi soudeležba kisika v reakciji in jo potem zapišemo tako:



Reakcijo med srebrom in karbonilsulfidom predstavimo z naslednjo reakcijsko formulo:



Nastajanje srebrovega klorida »roževinastega srebra« zapišemo takole:



Srebrov klorid je bela kristalinična snov, ki razpada pod vplivom svetlobe, pri čemer se tvori fino razpršeno kovinsko srebro, ki sprva obarva predmet vijolično in nato še črno.

## 2. Shranjevanje pred obdelavo

Srebrni predmeti, ki čakajo na obdelavo, niso posebno zahtevno gradivo. Zanje veljajo splošni predpisi za hranjenje kovinskega gradiva. Ti so nizka vlažnost zraka in sobna temperatura ter primerna zaščita pred prahom in mehanskimi poškodbami. Zaščita pred žveplom iz zraka je zaželena, ne pa tudi nujna, kajti črna plast  $\text{Ag}_2\text{S}$  relativno dobro ščiti srebrno površino pred nadaljnjo korozijo in njenim prodiranjem v osnovno kovino ter v principu ne škoduje predmetu. Zato

je odstranjevanje temnih plasti s srebra v konservatorskem smislu neutemeljeno in se ga lotimo le, kadar je smiselno, na primer pred razstavljanjem. Pri predmetih je treba predvsem upoštevati mehanske lastnosti predmeta in paziti, da med skladiščenjem ne prihaja do preobremenitve posameznih delov in da ne pride do lomov ali drgnjenja predmetov med seboj. Upoštevati je treba navodila za rokovanje in deponiranje muzejskega gradiva, ki jih najdemo v knjigah o negi starin.

## 3. Preiskave

Preden se lotimo čiščenja, konserviranja ali restavriranja predmeta, ga natančno preiščemo. Osnovni namen preiskav je predvsem ugotavljanje, iz katere kovine je predmet izdelan. Obstaja več načinov, s katerimi dokažemo, da gre za kovino – srebro. Največkrat zadostuje videz predmeta, ki ima tipično srebrni lesk ali pa je prekrit z značilno tanko črno plastjo, ki diši po žveplu. Teže je ugotoviti, da gre za srebro, če je njegova čistost relativno slaba in površino prekriva bakrova korozija. Tudi teža oziroma gostota kovine nam lahko služi kot identifikacija (poglavje 4). Kemijsko dokazovanje srebra je nekoliko zahtevnejše, a še vedno dovolj preprosto, da ga lahko sami izvedemo (poglavje 4). Umetnoobrtne predmete so velikokrat označeni s puncami, ki označujejo čistost srebra (poglavje 4). Z nekaterimi fizikalno-kemijskimi metodami hitro in enostavno določimo prisotnost kemijskih elementov. Takšna metoda je rentgenska fluorescenca XRF EDS (poglavje 6), ki se dokaj pogosto uporablja v svetovnih muzejskih konservatorsko-restavratorskih delavnicah.

Poleg tega ugotavljamo stanje ohranjenosti predmeta, način in vzroke propadanja kovine ter način izdelave predmeta in metode okraševanja.

Zelo pomembno je ugotavljanje drugih snovi, ki poleg srebra sestavljajo predmet. Pri tem uporabimo lupo, mikroskop, rentgenski aparat ali kako drugo pomožno sredstvo.

#### 4. Čiščenje (1)

Glede na opisano možna stanja ohranjenosti srebrnega predmeta je razumljivo, da je pristop k čiščenju oziroma konservatorska obdelava **arheoloških** predmetov drugačna in v nekem smislu tudi bolj zahtevna kot pri mlajših **umetnoobrtnih** predmetih.

Preden se lotimo čiščenja srebra, moramo ugotoviti in se prepričati, ali ne gre morda za umetno patinirano ali barvano srebro in ali je morda naravna patina tako lepa, da jo je vredno ohraniti (**slika 2**). O teh vprašanjih se je treba vsekakor pogovoriti z muzejskim kustosom.

Pred čiščenjem se moramo zelo dobro seznaniti s predmetom, saj s čiščenjem močno vplivamo na njegov videz in lahko pri tem odstranimo pomembne sledi, ki so zanimiva in pomembna pričevanja njegove zgodovine. Pri tem nam je v veliko pomoč tudi muzejski kustos, ki nam lahko razodene kulturna, umetniška, religiozna in druga ozadja predmeta. Predvsem pa se moramo vsi skupaj vprašati, ali je čiščenje predmeta sploh potrebno in smotrno. Zavedati se namreč moramo, da vsako čiščenje srebra pomeni tudi delno izgubo njegove mase. Pri čiščenju arheoloških predmetov gre za izgubo mase že pri enkratnem čiščenju, če odstranimo debele obloge korozije, ki spreminjajo obliko predmeta ali zakrivajo pomembne sledove na površini predmeta. Za takšno čiščenje se lahko odločimo ali pa tudi ne. Pri umetnoobrtnih predmetih mlajšega izvora pa gre za izgubo srebrne mase že s stalnim in rednim čiščenjem črnih oblog na predmetu, ki nastajajo ves čas. Z vsakim čiščenjem

(kemičnim ali mehanskim) odstranimo nekaj srebra v obliki srebrovega sulfida in nekaj čistega kovinskega srebra. Ta izguba je pri enem čiščenju majhna, a se sčasoma nabere in je v 200–300 letih 1–5% (2). Takšno zmanjšanje teže predmeta zaradi čiščenja so potrdili na osnovi originalnih oznak (žigov/pečatov) o teži na predmetu in z današnjim tehtanjem predmeta. Včasih, predvsem v 18. stoletju, so v predmet vtisnili oznako, na kateri je bila zapisana njegova teža. Če takšno oznako najdemo, lahko tudi sami izračunamo obseg izgube srebra v določenem obdobju. Pri veliki izgubi lahko sklepamo o večkratnem čiščenju, torej veliki uporabi predmeta, in nasprotno. O vplivih čiščenja, čistilnih metod in čistilnih sredstev na izgubo srebra lahko preberemo v objavljenem diplomskem delu (3).

Ne glede na to, ali gre za arheološke ali mlajše predmete umetne obrti, čistimo tako, da predmetu čim manj škodujemo. Pri srebru, ki je relativno mehka kovina, je takšno poškodovanje veliko bolj verjetno in je treba biti pri mehanskem čiščenju srebra še posebno pazljiv. Držati se moramo še naslednjih navodil:

1. Predmetov, ki imajo v svoji strukturi zaprte in nedostopne prostore, na primer ročaji in noge, ne smemo namakati v čistilnih tekočinah, ker te prodirajo vanje, se tam zadržujejo in jih je skoraj nemogoče odstraniti. Po odhlapitvi vode ostanejo posušene čistilne substance, ki delujejo na srebro korozivno.
2. Srebrni predmeti so včasih okrašeni z niellom, ki ga je pri potemnelih predmetih težko opaziti (**slika 4**). Ker je sestava niella (vsebuje srebrov, svinčev in bakrov sulfid) kemično podobna potemnelim plastem srebra, pomeni čiščenje takšnega predmeta s potapljanjem v čistilne kopeli veliko nevarnost za uničenje teh okraskov.



*Slika 4: Ločna fibula – srebro: okrašeno z niellom*



*Slika 5: Pokal – posrebrena medenina: vidne odrgnine srebra na robovih*

3. Pri posrebrenih predmetih, pri katerih je vrhnja plast srebra odrgnjena v tolikšni meri (**slika 5**), da je vidna spodnja kovina, je čiščenje predmeta nevarno iz vsaj dveh vzrokov. Namakanje takšnega predmeta v čistilni kopeli lahko povzroči najedanje spodnje, manj zlahtne kovine. Pri poliranju površine pride do dodatnega odstranjevanja vrhnje plasti srebra in do še večjih poškodb, kot bi si želeli.
4. Pri predmetih z okrasnim učinkom izmenjavajočih se matiranih in svetlečih površin ne smemo matirane površine polirati do leska.



*Slika 6: Vrčec s pokrovom – srebro: raznobarvna patina srebrovega sulfida*

5. Srebrnih predmetov, ki so okrašeni z drugimi snovmi, na primer lesom, usnjem, slonovino ali drugimi nekovinskimi materiali, nikakor ne namakajmo v vodi ali drugih čistilnih tekočinah (slika 6). Te dele pred čiščenjem srebra odstranimo, če je le mogoče. V nasprotnem primeru jih moramo zaščititi pred učinkom čistilnih raztopin tako, da jih na primer zavijemo v plastično gospodinjsko folijo ali premažemo s ciklododekanom (4).
6. Pred poliranjem srebrnih predmetov odstranimo s površine prah in maščobo, ki lahko pri poliranju poškodujeta njihovo površino. Predmete operemo z raztopino neionskega pralnega sredstva. Kot pralno sredstvo lahko uporabimo Sinperonic N, Agepon ali nevtralna mila. Pri nas se dobi pralno sredstvo Etolat.
7. Po vsakem čiščenju je treba predmet dobro izplakniti z destilirano vodo in ga posušiti z mehko krpo.
8. Pri odločitvi, ali bomo uporabili mehansko, kemično ali elektrokemično metodo čiščenja, nas vodi premislek o tem, katera

od navedenih metod predmetu najmanj škodi in katera s površine odstrani najmanj srebra. Največkrat se odločimo za tisto metodo, ki je za predmet najbolj varna, ne glede na to, da je morda tudi najbolj zamudna.

9. Predmete vzdržujemo tako, da jih pogosto drgnemo z mehko krpo. S tem odstranjujemo prah in maščobo ter gladimo in utrjujemo površino, ki je tako manj občutljiva za temnenje.

### **Izbor ustrezne metode čiščenja**

Pri izboru ustreznega načina čiščenja upoštevamo že zgoraj navedene napotke. Najprej se odločimo za določeno metodo čiščenja ali za kombinacijo različnih metod in nato preizkusimo njihovo učinkovitost na našem predmetu. Pri izboru komercialnih čistilnih sredstev natančno preberemo in upoštevamo vsa napisana navodila. Na žalost bomo največkrat ugotovili, da delovanje teh sredstev ni vedno takšno, kot nam obljublajo, in bomo morali sami najti pravo pot za uspešno ter varno čiščenje predmeta. Praksa je vedno znova pokazala, da ni postopka ali sredstva, ki bi ga lahko predpisali ali priporočili kot splošno navodilo za čiščenje predmetov, ampak vsak predmet zahteva individualen pristop. Razlogi za to so v predmetu samem, v njegovi konstrukciji, v sestavi zlitine, v vrsti snovi, ki ga poleg srebra še sestavljajo, v načinu in stopnji propadlosti ter v načinu čiščenja predmeta pred tem, skratka v stanju srebrnega predmeta in njegove površine nasploh. Čistilne metode in čistilna sredstva je torej mogoče uporabiti, ni pa jamstva za njihovo učinkovitost.

Pri obravnavi metod čiščenja srebrnih predmetov se bom omejil le na predmete, izdelane izključno iz srebra, ker zahtevajo predmeti z dodatki iz slonovine, emajla, niella, lesa, jantarja in drugih materialov

posebno pazljivost in spretnost ter upoštevanje metod in načinov čiščenja tudi za te materiale, ki so opisani drugje.

### Mlajši predmeti umetne obrti

V to skupino uvrščamo vse predmete, ki so bili od svojega nastanka do danes bolj ali manj v rabi. Izhajajo iz srednjega veka in poznejših obdobij ter je presenetljivo veliko ohranjenih. Mednje sodijo v precejšnjem številu cerkveni zakladi, cehovski predmeti in simbolni predmeti različnih bratovščin. Tu so še okrasno in drugo uporabno dragoceno posodje, nakit, pohištveno okrasje, oblačilni pridatki ter pisalni in kozmetični pribor. Vsi ti predmeti so imeli svojo aktivno in pasivno vlogo. Med uporabo so jih negovali (čistili, polirali, popravljali), sicer pa niso bili deležni posebne pozornosti. V vsakem primeru se na površini teh predmetov jasno zrcali njihova življenjska pot. Robovi so zaobljeni, površina opraskana, reliefni vzorci so stanjšani, posrebritev ali pozlata je odrgnjena, v globinah so predmeti umazani in potemnjeni.

Nekaj napotkov za čiščenje:

1. Pred poskusom odstranjevanja črnih sulfidnih plasti očistimo predmet prahu in druge umazanije. V ta namen je najbolje, da predmet operemo v mlačni milnici ali vodni raztopini kakšnega drugega pralnega sredstva. Pri tem uporabimo mehko gobo, krpo ali mehko krtačo oziroma čopič. Nato predmet dobro speremo z vodo in destilirano vodo ter odcedimo in obrišemo z mehko krpo. Če smo predmet že samo s tem zadovoljivo očistili, ga lahko tudi namočimo v alkohol ali aceton, da se hitreje posuši, in ga z mehko krpo še spoliramo, sicer je predmet po pranju pripravljen za uporabo drugih sredstev za odstranjevanje temnih plasti sulfida.

2. Pri pozlačenih srebrnih predmetih je postopek enak, le da če ostane predmet po pranju še vedno črn, nikakor ne uporabimo polirnih sredstev za srebro, ker s tem v vsakem primeru odstranimo del pozlate (slika 7). V teh primerih se lotimo odstranjevanja črnih plasti s kemičnimi sredstvi. Predmet lahko namočimo ali (še boljše) čistimo z vato, ki jo pred tem namočimo v čistilno sredstvo. Pri tem raje ne uporabljamo komercialnega proizvoda Silver dip temveč uporabimo 5% raztopino natrijevega sulfita  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ali 10–20% raztopino natrijevega tiosulfata  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (fiksirja). Če že moramo ali želimo predmet polirati, uporabimo polirna sredstva za zlato, vendar zelo previdno, ker je zlata plast zelo tanka in jo zlahka odstranimo. Temu vsekakor sledi ponovno pranje v milnici in vodi ter temeljito sušenje. Predmete najbolje speremo tako, da jih večkrat izmenično namočimo v destilirano vodo ter posušimo s krpo in sušilnikom za lase. Pozlačene srebrne predmete, ki imajo žlahtno patino, čistimo tako, da patine ne odstranimo.
3. Srebrne predmete, ki so prekriti s tanko plastjo apnenca (sigo), namakamo v blagih organskih kislinah (mravljinčni, očetni, oksalni, citronski). Ob razvijanju mehurčkov se siga raztopi v nekaj minutah. Ostanke kislin odstranimo s temeljitim izpiranjem ali (še boljše) z nekajkratnim prekuhavanjem v destilirani vodi. Namesto teh kislin lahko uporabimo raztopino Biox, ki je mešanica blagih organskih kislin s pH 2 in naravnih tenzidov (snovi, ki znižujejo površinsko napetost tekočine – glej poglavje 5). Pri bolj občutljivih predmetih lahko uporabimo tudi Calgon (Na heksameta fosfat) s pH 5,5. S temi reagenti odstranjujemo tudi bakrove zelene korozijske plasti (bakrovi bazični karbonati).



Slika 7: Kelih – pozlačeno srebro: temna patina srebrovega sulfida na pozlati

4. Srebrne predmete, na katerih je po pranju ostala še tanjša in predvidoma neproblematična sulfidna plast in ki jih smemo potopiti v čistilno sredstvo, čistimo z elektrokemično redukcijsko metodo. Nekovinsko posodo (stekleno ali plastično) obložimo z aluminijasto folijo, vanjo položimo predmet in ga zalijemo s 5% raztopino kuhinjske soli, tako da je ves potopljen. Srebro se tako rekoč v trenutku posvetli in predmet lahko že po minuti vzamemo iz kopeli. Nato ga dobro izperemo, blago poliramo, ponovno izperemo, posušimo in poliramo z mehko krpo.
5. Za odstranjevanje debelejših in bolj trdovratnih sulfidnih plasti s srebrnih (nepozlačenih) predmetov uporabimo tako mehanske kot kemične in redukcijske metode (5). Uporabo teh izberemo in njihovo uporabnost presodimo glede na vrsto in stanje predmeta, ki ga obdelujemo. Glede na izkušnje je sprva najprimernejša kratkotrajna uporaba kemičnih sredstev, s katerimi se črne plasti zmehčajo in v veliki meri tudi odstranijo. Preostanek sulfida odstranimo s poliranjem ali delno tudi z lokalno elektrolitično redukcijsko metodo (elektrolizo). Končno poenotimo videz srebrne površine z blagim polirnim



Slika 8: Monštranca (detajl) – srebro: temno-svetla področja, ki poudarjajo volumen figure

sredstvom in drgnjenjem z mehko krpo.

6. Pri reliefnih srebrnih predmetih moramo ugotoviti, ali so temnejši predeli predmeta v globinah reliefa nastali zaradi zanemarjanja predmeta ali pa gre za namerno temnjenje poglobljenih delov reliefa zaradi plastičnega vizualnega učinkovanja temnejših in svetlejših delov okrasja (slika 8). O tem se pogovorimo s kustosom in skupaj ugotovimo, ali bomo vse dele predmeta očistili do svetlečega sijaja ali pa bomo nekatere dele pustili nekoliko temnejše zaradi igre svetlobe in senc, ki dajejo predmetu plastičnost, volumen in lepoto. Pri predmetih, pri katerih so globine namenoma temnejše, gre za mehke prehode med temnim in svetlim delom. Tako je predmet videti redno vzdrževan. V tem primeru pustimo tako poudarjeno reliefnost v takem stanju, kot je najdeno. Predmet le operemo in morda tudi blago poliramo. Paziti moramo, da ne pride do grobih, ostrih in vpadljivih razlik med



Slika 9: Relikviarij (detajl) – srebro: potemljen vgraviran napis



Slika 10: Klešče za sladkor – srebro: potemljen okras

temnimi in svetlimi deli reliefa. V to vrsto predmetov sodijo tudi tisti, ki imajo na površini vgravirane ali vtisnjene napise ali okrase, ki so namenoma temnjeni, da se lahko črke lažje preberejo (slika 9) in da pride okrasni ornament do izraza (slika 10).

Pri predmetih, ki so sicer reliefni, a so vsi predeli zelo temni in zanemarjeni ter je sulfidna plast tako v globinah kot na vrhovih debela in grda, se lotimo popolne odstranitve plasti. V tem primeru ravnamo kot s predmeti pod točko 4.

7. V zbirki srebrnih predmetov najdemo tudi takšne, ki so izdelani na poseben način. So iz zelo slabega srebra, ki vsebuje tudi več kot 30 % bakra. Iz vrhnje plasti so namreč izlužili baker, ki je manj žlahten od srebra in ki je bil s selektivnim raztapljanjem odstranjen s površine, ta pa je s tem postala obogatena s srebrom (6). Tako nastalo vrhnjo srebrno plast so polirali do leska. Na tak način je predmet iz slabega srebra pridobil videz predmeta, izdelanega iz čistega srebra. Sčasoma se je vrhnja plast s čiščenjem stanjšala in na robovih posod ali okrasnih predmetov se je pokazala spodnja, bolj rdeča plast slabega srebra. Takšne poškodbe imamo za lepo patino in jih ne odpravljamo z lokalno posrebitvijo. V nekaterih primerih pa je zgornja plast

odstopila in odpadla od spodnje, tako so nastala madežem podobna območja, ki so zaradi visoke vsebnosti bakra potemnela ali pozelenela zaradi bakrovih korozijskih produktov (slika 11). Grd videz teh madežev poskusimo odpraviti z lokalnim mehanskim čiščenjem s stekleno krtačko in pod lupo ter z lokalnim srebrenjem. Lokalno srebrenje lahko izvedemo z lokalnim galvanskim srebrenjem ali z nanašanjem srebra v prahu (komercialni izdelek) ter z lokalnim poliranjem nanovo posrebranih površin z ahatom. Če nimamo teh možnosti, temne madeže lahko enostavneje posrebrimo na kemični način s premazovanjem s Kolloplatom.

#### Arheološki predmeti

Povsem drugače je s predmeti, ki so bili najdeni pri arheoloških izkopavanjih. Njihovo staranje in nastale spremembe so posledica dveh povsem različnih obdobij njihovega »življenja«. Prvo obdobje je obdobje izdelave in uporabe, ko se je s predmetom rokovalo podobno kot s predmeti iz prve skupine. To obdobje je krajše od drugega, ko je bil predmet zakopan ali potopljen v vodo in je šele v novjšem času pridobljen pri arheoloških izkopavanjih. Pri tem je predmet zaradi korozije in fizičnih poškodb pogosto utrpel ireverzibilne spremembe. Medtem ko je novejša



Slika 11: Cigaretnica – srebro: odstopanje obogatene srebrne površine

srebro še vedno duktilno (voljno) in ga je mogoče oblikovati, je srebro, najdeno v zemlji, bistveno bolj krhko. Defimirane predmete iz takega srebra je praviloma nemogoče ravnati. Lotanje arheološkega srebra ne pride v poštev, medtem ko lahko srebrne predmete novejšega datuma tudi lotamo. Zato na arheoloških predmetih ne moremo uporabiti zlatarskih tehnik restavriranja. Tu ne gre za preprosto odstranjevanje tankih potemnelih plasti srebra (argentita), temveč za težavno obdelavo obsežnih in izrazitih korozijskih plasti, ki predmet prekrivajo ali ga v celoti sestavljajo. Splošnih navodil za obdelavo takšnih predmetov ni. V prizadevanjih, da damo predmetu ustrezen končni videz, moramo dosledno upoštevati njegovo fizično stanje in stopnjo korodiranosti. Pri tem lahko predmetu povrnemo ustrezen estetski videz, razkrijemo, ohranimo in prezentiramo zgodovinske spremembe,

ohranjene na površini, ter predstavimo njegovo obliko in funkcijo. V nasprotju z mlajšimi umetnoobrnimi predmeti, ki so z izrabo pridobili določeno patino, ki jih bolj ali manj krasi, pri arheoloških srebrnih predmetih o taki patini težko govorimo. Pri restavriranju arheoloških predmetov se moramo vselej zavedati, da je korozija, ki je nastala v dolgoletnem obdobju, ko je bil predmet v zemlji, pravzaprav del tega predmeta in del njegove zgodovine ter je ne smemo kar tako odstraniti, temveč jo moramo ohraniti kot dokument ali kot znamenje avtentičnosti. Takšno stališče je obenem tudi napotek za tankočuten in diferenciran pristop k obdelavi vsakega predmeta posebej. Nekaj napotkov za čiščenje:

1. Pri odstranjevanju temnega srebrovega sulfida uporabimo izredno fino in mehko abrazivno pasto. Če gre za krhek in razpokan predmet, ki ne bi prenesel mehanskega čiščenja, uporabimo kemični način. Pri tem moramo biti pozorni na druge prisotne snovi, predvsem na niello. Kemična sredstva uporabljamo večinoma lokalno in zelo varčno.
2. Pri odstranjevanju belih oblog srebrovega klorida moramo biti zelo previdni. Ta namreč ne samo da prekriva srebrno kovinsko površino, ampak je tudi med posameznimi kristalnimi zrni, kar pomeni, da je predmet korodiran tudi od znotraj. To povečuje njegovo krhkost in občutljivost za mehanske posege. Zato srebrov klorid previdno odstranjujemo mehansko pod binokularno lupo z mehanskim orodjem. Pri tem pazimo, da ne poškodujemo (opraskamo) spodaj ležeče mehke kovinske površine, in uporabljamo po možnosti orodje, ki ni izdelano iz kovine, torej izdelano iz mehkejšega materiala, kot je srebro. Za čiščenje uporabljamo tudi kemikalije, ki jih lokalno nanašamo tako, da kontroliramo njihov

učinek pod binokularno lupo. Čiščenje prekinemo takoj, ko razkrijemo del srebrne površine, in nadaljujemo na drugem mestu. V ta namen uporabimo 15% raztopino amonijevega tiosulfata ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  z dodatkom enega odstotka (1 %) neionskega pralnega sredstva. Če gre za srebro, ki je dekorirano z niellom, amonijev tiosulfat nadomestimo s 5% raztopino tioureje. Učinkovanje kemikalij pospešimo z mehanskim čiščenjem z mehko stekleno krtačko ali tršo krtačko iz plastičnih ščetin.

3. Za čiščenje bakrovih korozijskih produktov uporabljamo blage kemikalije, ki ne poškodujejo spodaj ležečega srebra. Bakrovi korozijski produkti so namreč zelo trdi in njihovo mehansko odstranjevanje pomeni veliko nevarnost za poškodovanje spodaj ležečega srebra. Za odstranjevanje zelenih bakrovih oblog uporabljamo 10% mravljinčno kislino, 5% raztopino citronske kisline ali 10% raztopino EDTA. Raztopine lahko pred uporabo tudi segrejemo, ker postanejo bolj učinkovite, vendar v tem primeru predmeta ne namakamo, temveč vročo raztopino nanašamo lokalno s kapalko ali z v njej namočeno palčko z navito vato (slika 3).
4. Srebro je zlahka kovina in je dokaj odporna proti kemikalijam, zato čiščenje z njimi zanj ne predstavlja velike nevarnosti. Nevarno je že raztopljeno srebro ali baker, ki se reducira iz čistilne raztopine in nalaga v kovinski oblogi na druge dele predmeta. Baker se nalaga na železo in to postane rdečkasto pobakreno, srebro pa na baker in ga s tem posrebruje. Z dodajanjem kompleksirajočih snovi (tioureja, EDTA) čistilnim raztopinam se temu izognemo.

5. Za čiščenje arheološkega srebra ni priporočljiva uporaba komercialnih čistilnih sredstev, saj ta velikokrat vsebujejo oksidirajoče kisline, ki raztapljajo kovinsko srebro. Uporabimo raje razredčene organske kisline (citronsko, oksalno) ali kompleksirajoče snovi, kot je EDTA ali amonijev tiosulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
6. Možna je uporaba redukcijskih sredstev, ki reducirajo srebro iz korozijskih soli do čistega srebra. To se izloči kot črni prah, ki ga nato z lahkoto odkrtačimo. Takšno redukcijsko sredstvo je na primer natrijev ditionat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Lahko uporabimo elektrolitičen način, ki pa se mu najraje izognemo ali ga v skrajnem primeru uporabimo lokalno.
7. Pri čiščenju posrebranih bronastih predmetov moramo biti zelo previdni, ker je pod srebrno plastjo bakrova korozija, ki jo čistilne kopeli raztapljajo, pri tem pa srebrna plast odpada in se izgublja. Takšne predmete čistimo predvsem mehansko, z morebitno površinsko, lokalno in kratkotrajno uporabo čistilnih tekočin.

### *Mehanske, kemijske in redukcijske metode čiščenja*

Za čiščenje lahko uporabimo eno od treh metod ali kombinacijo dveh oziroma vseh treh načinov. Pravila za to ni, torej je mogoč poljuben vrstni red oziroma izmenjujoča uporaba in poljubno ponavljanje posameznih načinov. Vedeti moramo, da z uporabo mehanskih in delno tudi kemičnih metod čiščenja poleg korozijskih oblog odstranimo tudi nekaj kovinskega srebra. Pri redukcijskih metodah ostane kovinsko srebro v tem smislu nedotaknjeno. Pred mehanskim čiščenjem in med njim uporabljamo tudi kemične in redukcijske metode, ki mehčajo ali povsem odstranijo korozijske plasti s površine predmeta. Princip





*Slika 12: Predmet – srebro: praske na površini zaradi čiščenja*

uporabe kemikalij je takšen, da najprej uporabljamo najbolj blage in manj koncentrirane raztopine ter jakost stopnjujemo po potrebi. Trdovratnost korozijskih plasti na srebru ni odvisna samo od njihove kemijske sestave, temveč tudi od stanja površine, torej od pogojev in načina, kako je korozijska plast nastajala. Tako srebrove okside, sulfide in kloride, ki najpogosteje prekrivajo srebrne predmete, včasih odstranimo lažje, včasih pa zelo težko.

#### Mehanske metode

Najbolj uporabna mehanska metoda čiščenja srebrnih predmetov je poliranje. Korozijske obloge odstranjujemo na mehanski način s pomočjo drobnega polirnega prahu. Učinkovitost čiščenja je odvisna od vrste, oblike, velikosti in trdote polirnega sredstva, od medija, v katerem je razpršen polirni prah, ter od pritiska, ki ga izvajamo pri poliranju. Polirne paste lahko pripravimo sami ali pa jih kupimo že pripravljene. Uporabljamo samo tiste, ki so namenjene poliranju srebra in ne tudi medenine ali drugih kovin. Ne glede na to, da smo kupili pasto za poliranje srebra, se pred poliranjem predmeta prepričajmo, ali pasta pušča na srebrni površini odrgnine, ki ne bi bile sprejemljive. To storimo tako, da majhen del površine na skritem delu predmeta poliramo in nato polirano površino pogledamo skozi



*Slika 13: Pletenica – srebro: čiščeno z laserjem*

binokularno lupo (**slika 12**). Če so praske na površini pregloboke, zamenjamo polirno pasto in preizkus ponovimo z drugo. O poliranju in polirnih sredstvih glej poglavje 4.

Blago mehansko čiščenje sta tudi peskanje z nizkim pritiskom in uporaba steklenih ali plastičnih kroglic oziroma še mehkejših peskalnih sredstev, kot so mlete orehove lupine, ostra moka ali soda bikarbona (poglavje 4).

Uporaba ultrazvoka je že dolgo poznan in uporabljan način globinskega čiščenja. Zaradi različnega odziva kovine in umazanije na ultrazvočne vibracije pride do razmejevanja teh dveh snovi, do izhajanja umazanije iz globokih por in razpok ter tako do temeljitega čiščenja. Vendar moramo uporabljati ultrazvok le kratkotrajno in pri predmetih, ki so zmožni prenesti zelo močne vibracije. O ultrazvoku in načinu čiščenja z njim poglej poglavje 4.

Za čiščenje se veliko uporablja tudi vodna para. Z njo moramo biti zelo previdni, ker ni tako nedolžno čistilno sredstvo, kot se zdi na prvi pogled. Tudi pri pari je učinek čiščenja odvisen od njenega pritiska, količine in načina, kako obrnemo šobo proti površini. O čiščenju s paro glej poglavje 4.

V zadnjem času se uspešno uporablja



*Slika 14: Devocionalija – srebro, vosek, tekstil, papir: občutljive srebrne nitke v vencu okoli glave*

tudi laser, kot učinkovito mehansko sredstvo za čiščenje kovin. Laser uporabljamo predvsem na manjših srebrnih površinah, ki so z drugimi metodami nedostopne. Uporabljamo ga tudi za čiščenje zelo krhkih in občutljivih srebrnih delov, ki bi se ob dotiku zelo poškodovali ali bi celo popolnoma propadli (**slika 13**). Z njim lahko učinkovito in predvsem varno čistimo srebro na predmetih, ki imajo še druge snovi, na primer tekstil, kost, usnje in podobno, in bi z vsakim drugim pristopom te materiale ogrožali. Takšni primeri so filigranski nakit, okrasne rože (**slika 14**)



*Slika 15: Kaftan – srebro, žamet, papir: srebrna nitka, navita na papir in prišita na žamet*

ali vezenine iz srebrne nitke (slika 15).

Navsezadnje je tu še vrsta standardnega in posebej izdelanega ročnega orodja. Uporabimo lahko skalpele, igle, strgala, konice in drugo orodje, izdelano iz kovine, lesa ali plastike (7).

#### Kemijske metode

Kemična čistila, ki jih uporabljamo pri čiščenju srebra, lahko pretrgajo močno vez med srebrom in sulfidnim ionom ter tvorijo vodotopne kompleksne spojine s srebrom. Kemična čistilna sredstva so poleg vode izdelana še iz kompleksirajočih snovi, kot so tioureja ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ), amonijev hidroksid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), amonijev tiosulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ali tiocianat ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ), mineralnih kislin (žveplova, klorova in fosforna) ter detergentov. Kemična čistila v primerjavi z mehanskimi reagirajo s srebromi korozivskimi produkti selektivno in puščajo kovinsko srebro nedotaknjeno. Kemična čistilna sredstva uporabljamo kot kopeli, pene, paste ali kot impregnirane čistilne krpe. Čistilne krpe so pravzaprav kombinirano mehansko-kemično čistilno sredstvo. Kemična čistila lahko kupimo v trgovinah ali pa jih pripravimo

sami. Tudi tu, kakor pri mehanskih čistilnih sredstvih, bodimo previdni pri uporabi in učinku teh sredstev na predmet (korozijske produkte in kovinsko površino). Uporaba kopeli ima poleg že omenjenih tudi to slabost, da pušča na nekaterih predmetih temne madeže, pri predolgem namakanju raztaplja kovinsko srebro in ima estetsko neustrezen učinek na reliefne cizelirane okraske. Srebro, ki je čiščeno samo s kemičnimi čistili, je bolj nagnjeno k temnenju kot srebro, ki ga poliramo. Zato po vsakem čiščenju s kemičnimi čistili površino predmeta še poliramo, ker jo s tem zagladimo in utrdimo.

Uporaba kemičnih čistil ima že dolgo tradicijo, zato bomo marsikje našli recepte, ki ponujajo uporabo cianidnih čistilnih kopeli. Te so sicer zelo učinkovite, a zelo strupene in smrtno nevarne. Cianidni ion ( $\text{CN}^-$ ) se veže s srebrom ionom ( $\text{Ag}^+$ ) iz sulfida v srebrom cianid ( $\text{AgCN}$ ). Poleg tega lahko cianid pod določenimi pogoji raztaplja tudi kovinsko srebro. Pri tem nastane gobasta in grobo najedena površina kovinskega srebra, ki zelo hitro temni. Srebrom cianid je svetlo siv prah brez vonja, ki pa pod vplivom svetlobe potemni. Tako ga z lahkoto zamenjamo za srebrom sulfid in ga kot takega poskušamo odstraniti. To pa pomeni čiščenje s kislinami, ki raztapljajo srebrom sulfid (v tem primeru srebrom cianid), pri čemer nastaja zelo strupen plinasti cianovodik ( $\text{HCN}$ ). Nekaj vdihov tega plina je smrtno nevarnih. Tako postane čiščenje potemnelih srebrnih površin, ki so bile v preteklosti čiščene s cianidom, zelo nevarno početje. Čiščenje srebra s 5% raztopino kalijevega cianida ( $\text{KCN}$ ) priporočajo tudi danes, vendar je zelo pomembno tudi odstranjevanje najmanjših ostankov cianidne kopeli z izpiranjem v vodi in nastalega srebromvega cianida ( $\text{AgCN}$ ) s poliranjem. Poleg tega je pomembno, da v bližini ni nobenih

kislin in da so vse posode, ki jih uporabljamo, dobro očiščene in nevtralizirane kislinskih ostankov. V tem primeru je še posebno pomembna dokumentacija, v kateri natančno opišemo ves postopek čiščenja. Čiščenje s cianidnimi kopelmi je lahko nevarno tudi za pozlato, ker jo cianid raztaplja.

#### Redukcijske metode

Z redukcijskimi metodami odstranimo korozijske plasti na več načinov. Vsekakor je najpreprostejša že opisana metoda z uporabo aluminijeve folije in 5% raztopine kuhinjske soli.

Drugi način je že znana elektrolitična redukcijska metoda – elektroliza. Predmet povežemo v električni tokokrog kot katodo, jekleno ploščo kot anodo in oboje pomočimo v kopel elektrolita, ki je najpogosteje 5% natrijev hidroksid  $\text{NaOH}$  ali 15% mravljinčna kislina  $\text{HCOOH}$ . Enosmerna napetost je cca 10–20 V in gostota toka 1–5 A/dm<sup>2</sup>. Na predmetu se med čiščenjem razvijajo mehurčki vodika, ki reducirajo srebro iz srebromvega sulfida do elementarnega srebra. To srebro se v obliki prahu nalaga na površini. Zato proces občasno ustavimo in razrahljane temne plasti skupaj z reduciranim srebrom odkrtačimo. Vodik deluje tudi kot mehanski čistilec, ker nastaja na kovinski površini pod korozivskimi plastmi in jih pri prehodu na površino odrija od kovinske osnove (poglavje 4). Če kot elektrolit uporabimo mravljinčno kislino, kot anodo namesto nerjavečega jekla raje uporabimo grafitne palice. Kislina lahko namreč ob daljšem elektrolitskem čiščenju v manjši meri raztaplja železo, ki se nalaga na srebro, kar povzroča njegovo obarvanost. Ob uporabi železne anode je ta pojav še bolj očiten.

Elektrolitično redukcijsko metodo velikokrat uporabljamo tudi v

lokalni izvedbi, tako da predmeta ne pomočimo v elektrolit, temveč elektrolit lokalno nanese na manjši del predmeta, ki ga želimo na tak način očistiti. Pri tem ravnamo tako, da s pinceto iz nerjavečega jekla primemo košček vate, namočene v 30% raztopino mravljinčne kisline, in jo pritismo na mesto, ki ga želimo čistiti. To pinceto povežemo kot anodo (pozitivni električni naboj) na tokovni usmernik. Z drugo pinceto iz nerjavečega jekla, ki jo povežemo kot katodo (negativni električni naboj), primemo predmet. Tako so predmet, košček vate, namočen z elektrolitom, in obe pinceti povezani v električni tokokrog. Napetost enosmernega toka v tokokrogu je cca 12 V. Vato z elektrolitom večkrat zamenjamo, ker se v postopku čiščenja umaže z odstranjenimi korozijskimi produkti. Vsakokrat, ko del predmeta očistimo, ga večkrat operemo z vato, namočeno v vodi. Nato nadaljujemo elektrolitsko čiščenje na drugem mestu.

K redukcijskim metodam štejemo tudi čiščenje predmetov z vodikovo plazmo. Trenutno je ta metoda zelo uporabna pri čiščenju arheološkega železa in je za čiščenje srebra v preizkusni fazi ( poglavje 4).

## 5. Restavriranje

Način restavriranja zgodovinskih predmetov se bistveno razlikuje od načina restavriranja novejših umetno- obrtnih ali umetniških predmetov. Pri zgodovinskih predmetih gre za močne poškodbe zaradi oksidacijskih procesov ter za poškodbe, ki so nastale med uporabo predmeta. Sprememba osnovnega materiala in njegova izguba zaradi korozije, spremembe zaradi uporabe ali neustrezne izrabe ter popravila in restavratorski posegi pomembno spreminjajo prvotni videz predmeta. Vse te spremembe na predmetu imajo svojo zgodovinsko izpoved in mu dajejo posebno sporočilnost.

Mnogi detajli nam povedo veliko o tehnikah izdelave, obdelave, načinu izrabe predmeta in potrjujejo njegovo pristnost. Zato teh sledov ne smemo zakrivati ali jih celo odstranjevati. Mnogi predmeti, ki jih v preteklosti iz različnih razlogov niso restavrirali in so ostali zanemarjeni, izpričujejo več kot tisti, ki so jih temeljito restavrirali. Zato moramo biti pri restavriranju zelo previdni in skromni, da ne ponovimo napak iz preteklosti.

Način restavriranja srebra se ne razlikuje od načina restavriranja drugih kovin. Pri restavriranju srebrnih predmetov gre za:

- lepljenje razlomljenih delov predmeta,
- nadomeščanje ali dopolnjevanje manjkajočih delov,
- čiščenje površine, da bi predmet dobil lepši in privlačnejši videz ob razstavljanju,
- naknadno srebrenje odrgnjenih delov posrebrenega predmeta,
- ravnanje ukrivljenih delov,
- redukcijo korodirane kovine nazaj v kovinsko obliko.

**Razlomljene** dele lepimo s hitrim cianoakrilatnimi lepili, ki jih poznamo kot Loctite ali sekundna lepila. Po potrebi jih še dodatno zlepimo z epoksidnimi lepili (npr. Araldit M). Uporabljamo epoksidna lepila, ki so stabilna in s časom malo spreminjajo barvo. Nikakor ne uporabljamo tako imenovanih 5-minutnih epoksidnih lepil, ker ta zelo hitro rumenijo. Kadar gre za spoj z majhno stično površino, zlepjeni spoj ni trden in ga je treba še ojačati s podporo. Velikost in oblika podpore sta odvisni od oblike in velikosti mesta, ki ga podpiramo. V vsakem primeru gre za armaturo, ki jo namočimo v določeno lepilo in obvijemo okoli mesta, ki ga utrjujemo, ter počakamo, da se lepilo strdi. Robove podpore nato stanjšamo z rahlim brušenjem

z brusno gumico in obrušeno mesto lakiramo z akrilnim lakom, da postane čim manj vidno. Armatura je navadno zelo fina tkanina iz steklenih vlaken, lepilo pa prozorna in stabilna epoksidna smola. Trudimo se, da bi bila nanescena podpora čim manj vidna, da je ne bi bilo treba patinirati.

Predmetu dodajamo *manjkajoče* dele bodisi iz funkcionalnih (konservatorskih) ali iz zgolj estetskih razlogov. Manjkajoče dele predmeta lahko nadomestimo tako, da izdelamo kopijo v umetni masi, ki jo patiniramo in nato vstavimo na mesto, kjer manjka. Kopijo izdelamo na način, ki je opisan v poglavju o izdelovanju kopij in odlitkov. Manjkajoči del predmeta lahko zapolnimo z epoksidnim kitom Araldit AV 1442. Tako zapolnjujemo manjše luknje, kraterje, razpoke in podobno (poglavje 4). Pri tem pazimo, da ima kit podobno barvo kot srebro. Zakitano mesto rahlo obrusimo s fino polirno gumico in lakiramo z lakom, s katerim bomo pozneje lakirali ves predmet. Če je od predmeta ostal le fragment, izdelamo kopijo celotnega predmeta iz nekega nevtralnega materiala ter originalni fragment položimo na mesto, kamor sodi. V literaturi najdemo veliko teoretičnih prispevkov na to temo in praktičnih nasvetov za delo (2).

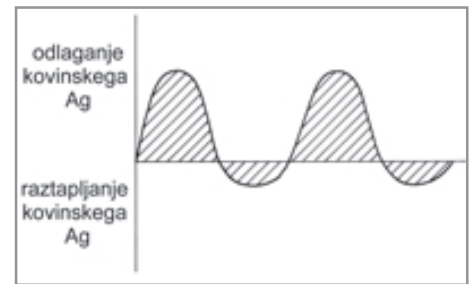
**Čiščenje** predmeta je že opisano in ima poleg zaščitnega (konservatorskega) tudi estetski pomen. Predmeta nikoli ne čistimo površno samo zaradi videza ali, kot rečemo, da ga samo osvežimo za razstavljanje. Vedno se lotimo temeljitega čiščenja, sicer je bolje, da predmet ostane takšen, kakršen je.

**Srebrenje** uporabljamo, kadar gre za predmete, izdelane iz posrebrene pločevine, in je slednja v manjši meri odrgnjena ter se vidi spodaj ležeča kovina. Nikoli ne srebrimo arheoloških predmetov. Srebrenja se

lotimo le, če je predmet zaradi odrgnenih mest posrebitve grd in se z njim strinja tudi kustos oziroma zakoniti skrbnik predmeta. Če je le mogoče, se srebrenju izognemo. Srebrimo s srebrno pasto, ki jo nanesemo v tanki plasti na odrgnjeno mesto in nato posušeno plast vtremo in poliramo z ahatom. V ta namen se dobijo srebrne paste, ki jih lahko kupimo pri različnih dobaviteljnih restavratorskega pribora in materialov ali v trgovinah s hobi programi. Srebrimo lahko na kemični način, da odrgnjeno mesto namažemo s tekočino, iz katere se nato izloči srebro na kovino, ki je manj žlahtna od srebra. Navadno gre za medenino. Pri tem uporabljamo že pripravljene tekočine. Ena teh je Kolloplat, ki jo prodaja podjetje Fischer iz Nemčije. Srebrimo lahko tudi z lokalnim galvanskim nanašanjem srebra. Pri tem ravnamo enako kot pri siceršnjem galvanskem srebrenju, le da uporabljamo pribor, ki je prirejen lokalnemu srebrenju (prodaja podjetje Restor-art). Kot elektrodi uporabimo dve pinceti ali ščipalki iz nerjavečega jekla, z elektrolitom namočen košček vate in tokovni usmernik. Pinceto, ki je povezana s katodo, pritrdimo na predmet, s pinceto, ki je povezana z anodo, priščipnemo košček vate, ki je namočen v elektrolitu, ki vsebuje srebrove ione, in z njim rahlo pritisnemo na mesto, ki ga želimo srebri. Tako je povezan tokokrog enosmernega toka nizke napetosti (cca 1 V) in gostote toka cca 0,1 A/dm<sup>2</sup>. Srebro se izloči na površino, ki mora biti pred tem dobro razmaščena. O elektrolizi in galvanskem nanašanju kovin glej poglavje 4. Srebrimo lahko tudi ves predmet, če je skoraj vsa posrebitvev odrgnjena in ima predmet še uporabno vrednost (cerkveni predmeti, domači predmeti, ki so še v rabi). V tem primeru lahko prepustimo galvansko srebrenje specialistu, ki se s tem profesionalno ukvarja (galvanizer).

**Ravnanje ukrivljenih delov srebrnih predmetov** je del restavriranja, ki ga lahko označimo kot zlatarsko delo. Kadar gre za novejšje predmete umetne obrti, je stanje srebrne pločevine še dobro in krivljenje zvite pločevine ni problematično. Kadar pa gre za starejše arheološke predmete, lahko računamo na krhkost srebrne pločevine zaradi medkristalne korozije, zato je lahko ravnanje pločevine v tem primeru zelo problematično. Nikakor se ne lotimo ravnanja take pločevine, ne da bi jo pred tem zmeščali s segrevanjem. V literaturi (5) bomo našli predloge, da ukrivljeno in zmeščano srebrno pločevino pred ravnanjem zmeščamo in naredimo voljno za ravnanje. To dosežemo s segrevanjem srebra do visoke temperature. Vedeti moramo, da ima srebro tališče 960 °C in da te točke ne smemo doseči. Tanko srebrno pločevino segrevamo tako, da temperaturo v dveh urah zvišamo na 450 °C. Nato pločevino ravnamo z lesenimi pripomočki. Kadar gre za predmete iz srebra z debelejšo steno, jih moramo segreti na 600 °C. Takšno početje vsekakor zahteva veliko spretnosti in izkušenj, zato ga na tem mestu nikakor ne priporočam. Končno ima spremenjena oblika predmeta (ukrivljenost, zmeščanina) tudi svoje ozadje in vzroke, ki so morda celo pomembnejši od lepo oblikovanega predmeta.

Srebrnim predmetom, ki so zelo korodirani, lahko povrnemo obliko in srebrni videz s tako imenovano **konsolidativno ali utrjevalno redukcijo**. Pri tem se srebro iz korozijske soli reducira v kovinsko srebro. Pomembno je, da se srebro izloča počasi in da pri tem tvori kompaktno srebrno kovinsko kristalno rešetko. To dosežemo s postopkom redukcije z delno usmerjenim električnim tokom (**skica 1**). Tako usmerjen električni tok bo zaporedoma raztapljal in nato odlagal srebrove atome na



Skica 1: Delno usmerjen električni tok za reduktivno utrjevanje propadlih srebrnih predmetov

površino predmeta. Reakcije raztapljanja in odlaganja srebra potekajo s hitrostjo frekvence delno usmerjenega toka (50 Hz). Redukcija mora potekati pri zelo nizki gostoti električnega toka, s čimer preprečimo izločanje vodika na površini predmeta, ki bi porušil enakomerno nalaganje srebrovih atomov v kompaktno plast. Po uspešno opravljenem postopku predmet dobro operemo, posušimo in poliramo površino s fino stekleno krtačko do srebrnega kovinskega leska. Ves postopek je natančno opisan v knjigi (5).

## 6. Zaščita

Za zaščito srebra, ki je razstavljeno ali shranjeno v depojih, imamo na razpolago nekaj možnosti. Načine zaščite delimo v aktivne in pasivne. Pasivni način zaščite ali preventivna zaščita bo opisana v sedmi točki o shranjevanju in rokovanju muzejskega gradiva iz srebra. Aktivni način zaščite je zaščita srebrnega predmeta s premazovanjem z zaščitnimi plastmi, ki ga ščitijo pred zunanjimi vplivi in so kar se da nevidne, da lahko tak predmet tudi razstavljamo. Pomembno je, da predmet dobro posušimo, preden nanesemo prvo zaščitno plast. Sušimo ga s suho in mehko krpo ter sušilnikom za lase ali v vakuumskem sušilniku. Sušenje pospešimo s tem, da predmet pomočimo v čisti alkohol ali aceton. Predmet moramo kar se da hitro posušiti, da ne pride vmes do



*Slika 16: Skledica za jajce – srebro: prstni odtis na očiščeni površini*

ponovne potemnitve srebra. Kot prvo zaščitno plast lahko naneseemo nevidno plast inhibitorja. Alkoholno raztopino inhibitorja naneseemo s premazovanjem ali s potapljanjem predmeta v njej. Znani inhibitorji za srebro so benzotriazol, Evabrit in Protektan. Predmet dobro posušimo in ga nato še lakiramo in/ali voskamo. Za lakiranje uporabljamo nitrocelulozne ali akrilne lake, ki so dobro oprijemljivi, ne rumenijo hitro in ostanejo dolgo topni – reverzibilni. Frigilen je nitrocelulozni lak, ki je namenjen lakiranju srebra in ga je mogoče kupiti pri dobaviteljnih konservatorskih in restavratorskih materialov. Primeren je tudi lak Incralac, ki je izdelan na osnovi sintetične akrilne smole in ki vsebuje vgrajen inhibitor benzotriazol, od akrilnih lakov pa uporabljamo še Paraloid B72. Za zaščito srebra uporabljamo še voske, na primer mikrokristalinični vosek Cosmoloid 80, ali mešanice voskov, ki so se izkazale kot učinkovita zaščita, na primer mešanice Renaissance wax.



*Slika 17: Spravljanje srebrnih predmetov v zaščitne vrečke*

Vse navedene zaščitne prevleke so se izkazale z dobro oprijemljivostjo na srebrno površino, obstojnostjo proti staranju (ne rumenijo in ostajajo topne tudi po daljšem času), ne reagirajo s srebrom ter dajejo relativno dobro zaščito pred vlago in agresivnimi plini. Za dobro zaščito s premazi je zelo pomembno, kako premaz naneseemo. Predebele plasti spremenijo videz predmeta, ki dobi nenaraven plastificiran videz. Pretanki nanosi pa ne ščitijo dovolj srebrne površine, ki kljub premazu hitro potemni. Poleg tega lahko nastanejo mavrične barve, ki predmet nezaželeno obarvajo. Za pravilno nanašanje premazov je potrebno veliko prakse.

## 7. Shranjevanje in rokovanje z muzejskim gradivom

Za rokovanje in shranjevanje srebrnih predmetov veljajo pravila, ki so opisana v vseh knjigah o negi muzejskih predmetov (13, 14, 15).

Za muzejske predmete skrbimo podobno kot za predmete v cerkveni ali zasebni lasti. Poglavitna razlika je v obravnavi predmetov. Srebrni predmeti v cerkveni ali zasebni lasti so še v rabi in njihovo čiščenje je pogostejše, medtem ko se muzejski predmeti ne uporabljajo več. To pomeni, da muzejske srebrnine ne čistimo pogosto oziroma le takrat, kadar jo razstavljamo. Večinoma je varno shranjena v depojih, kjer so ustrezne razmere za njeno zaščito.

V splošnem moramo vedno skrbeti, da površina srebrnih predmetov ne temni prehitro. S tem zmanjšamo potrebo po pogostem čiščenju in predmetom ohranjamo lep videz.

Za doseg tega cilja navajam nekaj napotkov:

1. Srebrne predmete prijemamo samo z orokavičenimi rokami, s čimer preprečujemo prenos potu na predmete in njegovo korozivno delovanje nanje (slika 16).
2. V depojih shranjujemo samo čiste, razprašene in razmaščene srebrne predmete.
3. Vzdrževanje nizke relativne vlage zraka (RH) v depojih ali razstavnih prostorih oziroma razstavnih vitrinah bistveno upočasnjuje tvorjenje srebrovega sulfida. Nizko relativno vlago dosežemo z uporabo sušilnih snovi, kot sta ArtSorb, silikagel, ali sušilnih naprav. RH naj bo pod 40 %.
4. Tvorjenje črnega srebrovega sulfida preprečujemo tudi z uporabo sredstev, ki nase vežejo pline, ki vsebujejo žveplo, kot je žveplovodik. To so filtri z aktivnim ogljem, polipropilenske vrečke z vgrajenim bakrovim prahom, bombažna tkanina z vgrajenim drobno razpršenim srebrom ali impregnirana s svinčevim acetatom. Na trgu je nekaj takšnih proizvodov, ki jih ni težko najti in kupiti (slika 17).



*Slika 18: Srebrn uhan (Kranj–Lajh): pred konserviranjem-restavriranjem*



*Slika 19: Srebrn uhan (Kranj–Lajh): odstopajoči koščki površinske korozije*

Naslov za nakup teh pripomočkov je naveden v poglavju o materialih.

5. V depojih lahko hranimo srebrne predmete v dobro zatesnjenih polipropilenskih posodah, v katere dodamo še sušilno sredstvo, na primer plošče ali granulat ArtSorba oziroma silikagela. Paziti moramo, da se predmet ne dotika sušilnega sredstva, zato je najbolje, da ga izoliramo z bombažno tkanino. Sušilno sredstvo moramo redno menjavati, ker se sčasoma navlaži in postane neučinkovito ali celo nevarno za predmet. Predmete lahko zavijemo v že omenjeno zaščitno bombažno tkanino z vtkanimi srebrnimi ali bakrenimi žičkami oziroma impregnirano z inhibitorji temnjenja srebra. Lahko jih tudi zatalimo v plastične vrečke, v katere je vgrajena aktivna snov za zaščito srebra.
6. Pri pakiranju ali shranjevanju srebrnih predmetov ne uporabljamo materialov, ki oddajajo hlapce z vsebnostjo žvepla. K tem materialom sodijo volna, filc, guma, različne tkanine, impregnirane s snovmi, ki temnijo srebro, iverka, lepenka in žveplo vsebujoči papirji.

Uporabljajmo poseben »svileni« papir, ki ne vsebuje žvepla in ki je brez kislin. Pred uporabo teh materialov se pri prodajalcu ali proizvajalcu pozanimajmo o sestavi in morebitni škodljivosti za srebro. Zahtevajmo tudi tehnične liste, ki natančno opisujejo proizvod. Zavijanje srebra v takšen brez kislini papir preprečuje stik z lepenko in drugimi neustreznimi materiali, ki smo jih včasih prisiljeni uporabljati. Odsotnost oziroma prisotnost žvepla v snovi, ki jo uporabljamo za shranjevanje ali razstavljanje srebrnih predmetov, ugotovimo s testom ( poglavje 4).

## 8. Primeri

### Opis

Kot primer sta navedena čiščenje in zaščita para srednjeveških uhanov. Najdena sta v grobu 145/1953 v farni cerkvi v Kranju leta 1953. Ker sta po videzu in ohranjenosti enaka, je opisan samo eden s konservatorsko številko 593/97 (slika 18). Uhan je izdelan iz zelo tanke srebrne pločevine. Kovina je dobro ohranjena in prekrita z deloma temno sivo, večinoma pa z rjasto rdeče-oranžno patino. Videz površine ne daje slutiti, da gre za srebro. Površinska korozijska plast

se pod skalpelom obnaša kot trd vosek. Ta plast se s skalpelom lahko odstranjuje, ker je med njo in spodaj ležečo kovino drobna kristalna rja (slika 19). Kvalitativna sestava korozijske plasti in spodaj ležeče srebrne kovine je analizirana z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM-scanning electron microscopy). Površinsko plast sestavljajo Ag, Fe, in Cl ter v manjših koncentracijah tudi Sn, Al, Si, P, S, O, Ca, in Mg. Kovina je iz čistega Ag.

### Čiščenje in konserviranje

Uhan je bil najprej namakan v ksilenu, da bi odstranili morebitne premaze laka prejšnjih restavriranj. Sledil je poskus odstranitve površinske korozije z različnimi raztopinami kemikalij. Namakan je bil v raztopinah EDTA in KCN, vendar brez uspeha. Odstranjevanje korozijske plasti je bilo uspešnejše z uporabo skalpela. Na tak način je bila očiščena skoraj vsa površina. Ostalo je še nekaj neodstranjene korozije, ki je ni bilo mogoče ločiti od kovine. Ostanki korozije in spodaj ležeča črna patina so bili odstranjeni z namakanjem v 5% natrijevem tiosulfatu 24 ur pri 60 °C. Po tej obdelavi je bila površina srebra zelo raznolikih barv (rdeča, modra, rjava, črna) (slika 20).



*Slika 20: Srebrn uhan (Kranj–Lajh): delno peskana, delno polirana površina*



*Slika 21: Srebrn uhan (Kranj–Lajh): po konserviranju-restavriranju*

Uhan je bil nato izpiran nekaj dni v destilirani vodi, da bi odstranili uporabljene kemikalije, nato je bil dva dni sušen na zraku. Tako posušen uhan je bil peskan s steklenimi kroglicami (50  $\mu$ , 1 atm) (slika 20). Ker se je po odstranitvi korozije na enem mestu zelo stanjšala igla uhana, je bila na tem mestu utrjena z Aralditom XW 396 z dodatkom talka. Uhan je bil nato poliran s stekleno krtačko. Sledilo je pranje v acetonu in lakiranje z nitroceluloznim lakom Frigilen, ki je namenjen prav zaščiti srebra (slika 21). Kljub temu bo srebro začelo kmalu temneti, torej je potrebna še dodatna zaščita. Zato je uhan vložen v posebno vrečko, izdelano iz materiala za zaščito srebra. Izdelana je vsa potrebna dokumentacija opravljenega postopka obdelave.

## 9. Literatura

1. Zoran Milić, *Srebro, Argo*, 39/1,2, 1996, str. 168–172
2. Peter Neinrich, *Metall-Restaurierung*, Callwey-München 1994
3. Katharina Schmidt - Ott, *Reinigung von Silberoberflächen*, Diplomarbeit am Institut für Technologie der Malerei an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Stuttgart 1993.
4. Gudrun Hiby, *Das flüchtige Bindemittel Cyclododecan*, *Restauro*, 2, 1997, str. 96-103.
5. H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, Oxford University Press – London 1971, str. 221–227.
6. Peter Neinrich, *Metall-Restaurierung*, Callwey – München 1994, str. 192.
7. H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, Oxford University Press – London 1971, str. 203–210.
8. *Corrosion Inhibitors in Conservation*, Occasional papers, No. 4, UKIC – London 1985
9. Novejša spoznanja na področju konserviranja kovin, Društvo muzealcev Slovenije, Ljubljana 1986.
10. Wilhelm Braun - Feldweg, *Metal*, Verlag Th. Schäfer – Hannover 1988.
11. J. M. Cronyn, *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge – New York 1996.
12. Colin Pearson, *Conservation of marine Archaeological Objects*, Butterworths – London 1987.
13. Albert Jackson und David Day, *DuMont's Handbuch zur Pflege und Restaurierung von Antiquitäten*, DuMont Buchverlag – Köln 1985.
14. *Caring for your collection* Harry N. Abrahams Inc. Publishers – New York 1992.
15. *The national Trust Manual of Housekeeping*, Penguin Books – London 1984.
16. Marjan Kos, Sonja Anžič, *Ljubljanski zlatarski ceh in njegova pravila, Zakladi slovenskih cerkva* (av. Marjetica Simoniti, Narodna galerija, r. k.), Ljubljana 1999, str. 35–46.