

Avtorica: Nataša Nemeček

Vsebina

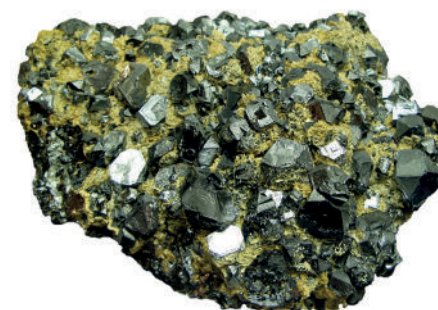
1. Uvod
2. Zgodovina
3. Metalurgija
4. Površinski oksidi in mehanizmi propadanja
5. Zlitine svinca
6. Naravoslovne preiskave
7. Konservatorsko-restavratorski posegi
8. Preventivno konserviranje
9. Varnost pri delu
10. Literatura

»Edina snov, dovolj težka, da more nositi breme človeške zgodovine.«
(Anselm Kiefer)

1. Uvod

Svinec (latinsko *plumbum*, kemijsko Pb) je kovina s srebrnkasto belo ali modrikasto sivo površino iz skupine 14 oziroma IVA v periodnem sistemu. Je zelo mehka kovina in zato zelo občutljiva na mehanske poškodbe. Ima nizko tališče (327,5 °C) in visoko vrelišče (1749 °C). V kovinski obliki ga v naravi zelo težko najdemo. Pridobiva se iz mineralov, kot so galenit (PbS), ceruzit (PbCO₃) in anglezit (PbSO₄). Ker znižuje tališče in povečuje fluidnost, so ga že v srednji bronasti dobi (ok. 2000 pr. n. št.) dodajali zlitinam bakra in kositra. Korozijsko je zelo odporen, zato so ga stari Rimljani uporabljali za izdelavo vodovodnih cevi. Že v antiki so vedeli, da je svinec strupen, ta zavest pa se je zlasti okrepila v osemdesetih letih preteklega stoletja, ko so ga nadomeščati drugi, zdravju manj škodljivi materiali. V 21. stoletju se večina svinca pridobiva sekundarno z recikliranjem. Danes največ svinca pridobijo v Avstraliji, ZDA, Kanadi in na Kitajskem. V Sloveniji so bila

nahajališča svinca med drugim v Mežiški dolini, pa tudi v Litiji. Rudnik v Mežici je deloval od sredine 17. stoletja (1665) pa vse do sredine devetdesetih let prejšnjega stoletja.



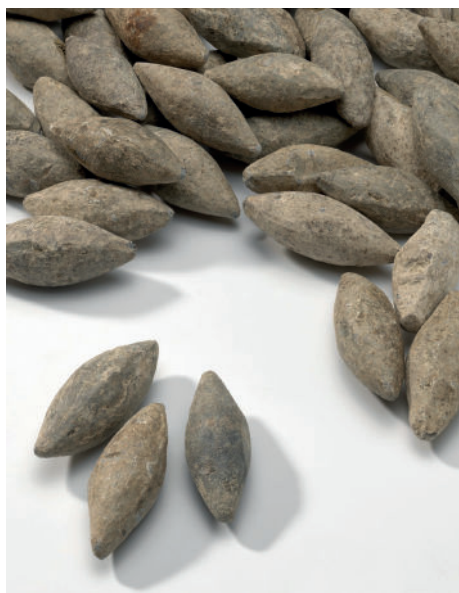
Slika 1: Galenit iz rudnika Mežica (Foto: Ra'ike, dostopno na: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Galenite_-_Mies_mine,_Slovenia.jpg)

2. Zgodovina

Najstarejši predmeti iz svinca (jagode, orodje, kipci) so bili odkriti v grobovih v bližini neolitske naselbine Çatal-Höyük v današnji osrednji Turčiji, segajo pa v leta okoli 6500 pr. n. št. V tretjem tisočletju pr. n. št. je bila tehnologija pridobivanja svinca iz rude že zelo izpopolnjena.¹

V starem Egiptu so bili znani rudniki svinca na obali Rdečega morja – t. i. *Gebel Rosas* ali Svinčena

¹ De Keersmaecker et al. 2018, str. 193–194. Dostopno na: <https://biblio.ugent.be/publication/8558334/file/8558350.pdf> (dostop junij 2020).



Slika 2: Svinčeni izstrelki za prače iz rimskega obdobja (Foto: Tomaž Lauko, hrani Narodni muzej Slovenije)



Slika 3: Vodovodna cev iz rimskega obdobja (Foto: Tomaž Lauko, hrani Narodni muzej Slovenije)



Slika 4: Štiri ploščice z napisi v rimski kurzivni pisavi z imeni naročnikov kovaških izdelkov z najdišča Kočevarjev vrt, Vrhnika (Foto: Tomaž Lauko)

gora. Stari Egipčani so svinec uporabljali za izdelavo nakita, za uteži, s katerimi so obtežili ribiške mreže, za spajke, v gradnji, glazurah za keramiko, za izdelavo stekla in emajla (npr. rumeno steklo² iz 18. dinastije, ko je vladal Amenhotep). Iz svınca so pridobivali tudi beli in rumeni pigment.

V grški in rimski civilizaciji je svinec postal ena najpomembnejših kovin. Večina predmetov iz tega obdobja vsebuje skoraj čisti svinec, kar dokazuje, da so v antiki kupelacijski proces zelo izpopolnili. Uporaba svınca je bila tako široka, da so nekateri avtorji celo trdili, da je zastrupitev s svincom botrovala propadu rimskega imperija. Rimljani so svinec uporabljali za izdelavo smrtonosnih izstrelkov

iz prač, kuhinjskega posodja, za vodovodne cevi, ki so v razvejanem sistemu akveduktov rimska mesta s številnimi kopališči in fontanami oskrbovala z vodo. Da svinec zastruplja pitno vodo, so ugotovili že antični avtorji. Vitruvij je zato predlagal uporabo vodovodnih cevi iz žgane gline namesto svınca.³ Svinčene plošče so leta 663 uporabili za kritino na Panteonu. Medtem ko je imel bogatejši sloj nakit iz zlata in srebra, so manj premožni nosili nakit, izdelan iz svınca. Pogosto ga najdemo v zlitinah, npr. t. i. bronu z visoko vsebnostjo svınca, ki so jih uporabljali za kovanje novcev (1–20 %). Že v helenizmu so za zaščito keramičnih posod uporabljali svinčeve glazure, prav tako so svinec dodajali steklu⁴.

V srednjem veku so svinec uporabljali za izdelavo streliva, za pokrivanje streh, za krste, cisterne, pečate, medalje, amulete, vitraže, kot dodatek steklu ipd. Po iznajdbi tiska je bil svinec nepogrešljiv pri izdelavi tiskarskih črk. Iz njega so pridobivali beli in rumeni pigment.

Z začetkom industrijske revolucije v drugi polovici 18. stoletja so bile potrebe po svincu velike. Iz njega so izdelovali številne dekorativne in uporabne predmete, kot so svinčeni vojački, novci, pečati, medalje, igrače, modeli ladij, nakit, vitraži, uteži, kositrno⁵ posodje. Tako kot v

² Rumeno neprozorno steklo z dodatkom svınca in antimona (t. i. svinčev antimonat).

³ Svinec je bil nepogrešljiv tudi v prehrani starih Rimljanov in Grkov. Uporabljali so ga kot konzervans pri shranjevanju tekočin. Za sladkanje jedi so uporabljali svinčev(II) acetat, ki so ga pridobivali tako, da so litargitu dodali očetno kislino. V znamenitih Apicijevih receptih je kar 1/5 takšnih, ki vsebujejo svinec kot dodatek jedem. Prav tako so vino shranjevali v svinčenih ali bakrovih posodah, prevlečenih s svincom.

⁴ V antiki je bilo zelo priljubljeno belo, neprozorno kamejsko steklo, iz katerega so izdelani prizori na slavni portlandski vazi (1–25 n. št.) in vsebuje okoli 12 % svinčevega oksida (PbO).

⁵ Izraz kositer v slovenskem jeziku pogosto uporabljamo kot splošno oznako za izdelke iz kositra in njegovih zlitin. Takšna raba je pravzaprav zavajajoča, saj vzbuja vtis, kot da govorimo o predmetih iz čistega kositra. V resnici ni tako, saj je kositer (kemijski znak Sn) v kemično čisti obliki krhek in neprimeren za ulivanje, ker se težko tali. Angleška terminologija je pri tem natančnejša, saj termin *pewter* označuje zlitino iz kositra in svınca, pogosto pa tudi z dodatkom bizmuta in antimona. Glej v: Nemeček, 2016, str. 1.



Slika 5: Belo steklo na portlandski vazi vsebuje 12 % svinčevega oksida. (Foto: © Marie-Lan Nguyen / Wikimedia Commons, hrani Britanski muzej)



Slika 8: Anselm Kiefer, *The High Priestess/Zweistromland*, 1985–1989 (Foto: Astrup Fearnley Museet, dostopno na: <https://www.mynewsdesk.com/astrup-fearnley-museet/images/anselm-kiefer-the-high-priestess-1523820>)



Slika 6: Različni predmeti iz svinca iz zbirke devocionalij, npr. pokrovi relikviarijev (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)



Slika 7: Škatla s krogli za pehotno orožje (Foto: Tomaž Lazar, hrani Narodni muzej Slovenije)

preteklih stoletjih so ga uporabljali za izdelavo streliva, v tiskarstvu in kot dodatek steklu⁶. V angleški in francoski vrtni umetnosti 17., 18. in 19. stoletja so bile zelo priljubljene skulpture in fontane iz svinca.⁷ Svinec so uporabljali za izdelavo belih, rumenih in rdečih pigmentov.⁸

V 20. stoletju so svinec prav tako uporabljali za izdelavo streliva, kositrnega posodja, glazur, stekla, barv. Vse od začetka avtomobilske proizvodnje je bil nepogrešljiv v acetatnih baterijah, dodajali so ga bencinu, kar je imelo negativen vpliv na okolje. V moderni umetnosti so znane skulpture iz svinca kiparja Aristida Maillola

(1861–1944), eden najslavnejših sodobnih umetnikov Anselm Kiefer pa je svinec uporabil v monumentalnem ciklu svinčenih knjig (1985–1989) in tudi v številnih drugih delih.⁹ V osemdesetih letih preteklega stoletja se je pri uporabi svinca zgodil velik preobrat, saj so ga začeli nadomeščati številni drugi, zdravju in okolju manj škodljivi materiali. Kljub okoljevarstvenim in zdravstvenim zadržkom pa je svinec tudi v 21. stoletju nepogrešljiv v orožarski industriji, pri izdelavi uteži, spajk, avtomobilskih baterij, kristalnih stekel¹⁰, pigmentov itd., nenazadnje pa tudi v znanosti brez svinčevih izotopov ne bi bilo radiokarbonskega datiranja.

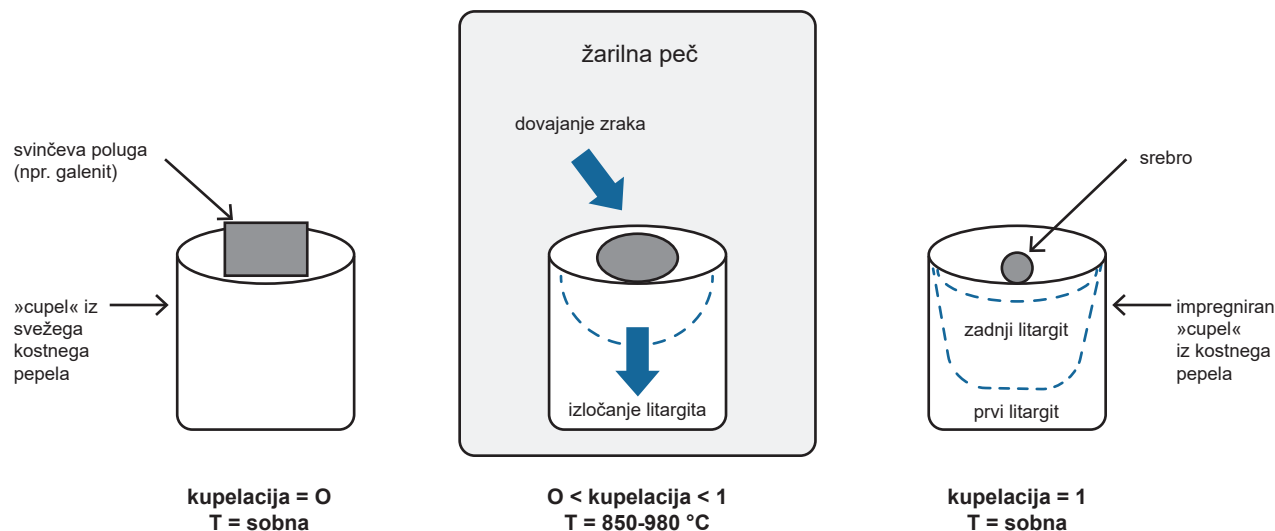
6 V 17. stoletju so izumili kristalno steklo, ki je zaradi dodatka svinčevega oksida – litargita (PbO) postalo prozornejše, se je lepše svetlikalo in je bilo tudi kemijsko bolj obstojno od navadnega stekla.

7 Iz svinca so izdelane vrtno skulpture v Versaillesu (1680), ki so jih dodatno še pozlatili.

8 V slikarstvu so nepogrešljivi pigmenti, kot so svinčeva bela (svinčev(II) karbonat hidroksid – hidroceruzit, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), svinčeva rdeča (svinčev(II, IV) oksid – minij, Pb_3O_4), svinčeva rumena (svinčev(II) oksid – masikot, $\beta\text{-PbO}$). Zlasti svinčeva bela je eden izmed najpomembnejših pigmentov v zgodovini.

9 Tom Jeffreys. *Anselm Kiefer: a beginner's guide*, 25 September 2014. Dostopno na: <https://www.royalacademy.org.uk/article/anselm-kiefer-a-beginners-guide> (dostop julij 2020).

10 Steklo, ki ga proizvajajo danes, vsebuje od 24 % do 30 % svinčevega oksida (npr. kristalno steklo iz Rogaške Slatine vsebuje 24 % svinčevega oksida).



Slika 9: Shematski prikaz kupelacije (Povzeto po L'Heritier et al., 2015, dostopno na: https://www.researchgate.net/publication/272360623_Bismuth_behaviour_during_ancient_processes_of_silver-lead_production)

3. Metalurgija

V predrimskem obdobju sta bila znana dva načina pridobivanja svinca iz rude: neposredno s taljenjem ali s postopkom kupelacije iz sulfidnih rud, ki so vsebovale srebro (npr. galenit oz. svinčev sijajnik PbS ali ceruzit $PbCO_3$). Kupelacija je najstarejši postopek pridobivanja kovine iz rude. Je selektivni oksidacijski proces, ki so ga izvajali v plitkih, konkavno-konveksnih posodah, imenovanih »cupel«, prekritih z inertnim in poroznim materialom iz zmletih školjk ali kostnega pepela. Pri segrevanju je svinec oksidiral v litargit (svinčev(II) oksid PbO). Pri kupelaciji oksidi svinca absorbirajo druge kovinske nečistoče, pri čemer plemenitejši material priplava na površje, svinec pa delno izhlapi oz. ga vsrkajo stene posode, pri čemer nastanejo t. i. »potice litargita«. Pri pridobivanju srebra so v rudnikih v Mali Aziji hitro ugotovili, da so stranski produkti pridobivanja srebra v obliki »potic litargita« zelo uporabni.¹¹

4. Površinski oksidi in mehanizmi propadanja

Korozijski produkti na predmetih iz svinca pogosto oblikujejo enakomerno zaščitno plast, ki preprečuje nadaljnjo korozijo, vendar pa pri predmetih s kompleksnejšimi površinskimi detajli (npr. napisi) te površinske detajle zabrišejo. Pojav korozije ni odvisen samo od okolja, ampak tudi od nečistoč v sami kovini (npr. cink in bizmut pospešujeta korozijo, baker, kositer in srebro pa imajo zanemarljiv vpliv na njen pojav). Te nečistoče povzročajo interkristalno in jamičasto/točkasto korozijo. Prisotnost nekovinskih elementov, kot sta klor in žveplo, v kombinaciji s kovinskimi nečistočami tudi ustvari idealno okolje za pojav korozije. Žveplo v kombinaciji s kovinskimi nečistočami pri oksidaciji vpliva na nastanek vodotopnih snovi, ki pospešujejo propadanje kovine. Na nastanek korozije močno vplivajo tudi hlapi organskih kislin, še posebej očetne.¹²

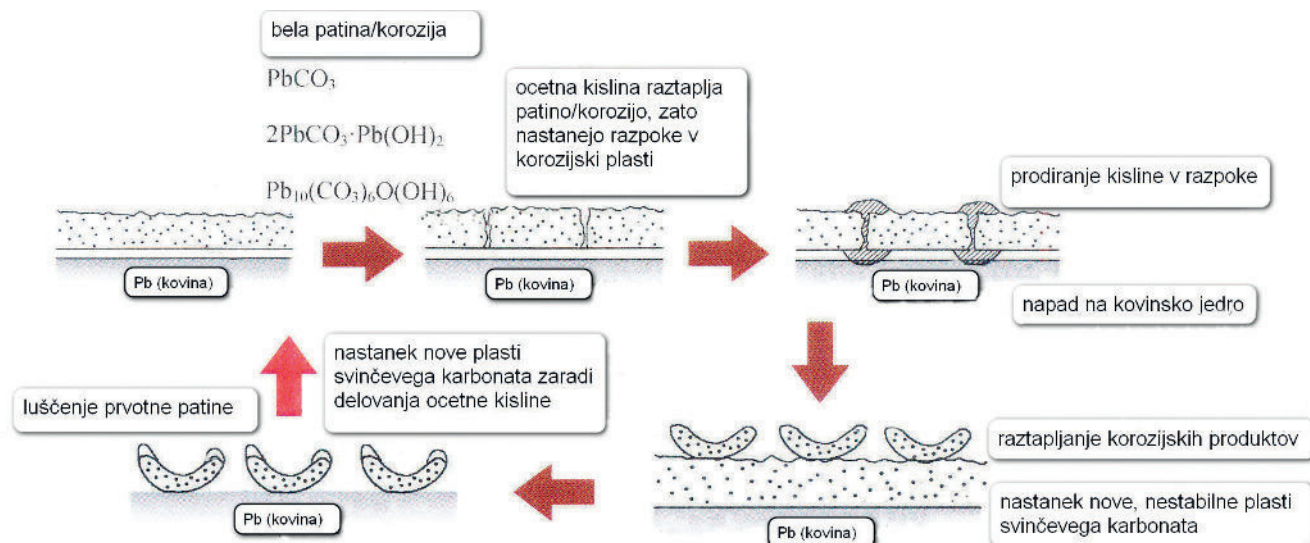
Atmosferska korozija

Ko je svinec izpostavljen čistemu zraku v notranjosti prostorov, se na njegovi površini ustvari tanka plast, ki jo tvorita dva svinčeva monoksida: rdeči svinčev(II) oksid – litargit (α - PbO) in rumeni svinčev(II) oksid – masikot (β - PbO). Zaradi prisotnosti vlage in ogljikovega dioksida (CO_2) iz okolja se plast monoksidov sčasoma spremeni, nastanejo pa netopni korozijski produkti: beli svinčev(II) karbonat – ceruzit ($PbCO_3$), beli svinčev karbonat hidroksid – hidroceruzit ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) in beli svinčev(II) karbonat hidroksid oksid – plumbonakrit ($Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$). V normalnih okoljskih razmerah te plasti ščitijo svinec pred nadaljnjo korozijo, vplivajo pa tudi na spremembo barve, saj predmeti postanejo temnejši.

Če so v okolju prisotna onesnaževala, kot so karbonil sulfid (OCS), vodikov sulfid (H_2S) in žveplov dioksid (SO_2), ta vplivajo na nastanek kristalov svinčevega(II) sulfata ($PbSO_4$) na površini svinca.

¹¹ De Keersmaecker et al., 2018, str. 194–195. Dostopno na: <https://biblio.ugent.be/publication/8558334/file/8558350.pdf> (dostop junij 2020).

¹² Schotte in Adriens, 2006, str. 297.



Slika 10: Mehanizmi aktivne korozije na predmetih iz svinca zaradi hlapov organskih kislin (Povzeto po Degriigny in Le Gall, 1999, in De Keersmaecker et al., 2018)



Slika 11: Primer predmeta z aktivno korozijo zaradi prisotnosti hlapov organskih kislin (Foto: Nataša Nemeček, hrani Arhiv Republike Slovenije)

Aktivna korozija se pojavi takrat, ko so predmeti z oblikovano zaščitno plastjo izpostavljeni visokim koncentracijam hlapov organskih kislin, kot sta npr. etanojska (očetna) kislina (CH_3COOH) in metanojska (mravljinčna) kislina (CH_2O_2). Pri tem nastanejo topne svinčeve soli, kot sta beli svinčev(II) acetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ali svinčev(II) format $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$. Z analizami so potrdili prisotnost dveh aktivnih korozijskih produktov: svinčevega(II) karbonata hidroksida – hidroceruzita $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ in svinčevega(II)

karbonata hidroksida oksida – plumbonakrita $\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$ (hydroceruzit v tem primeru ne tvori zaščitne plasti). Na predmetih iz bakrovih zlitin z vsebnostjo svinca se pojavi tudi svinčev(II) format $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$. Beli, prašnati korozijski produkti so zelo nestabilni in so lahko prisotni po celotni površini ali pa se pojavljajo samo lokalno.¹³

Korozija na prostem

Svinec so na prostem uporabljali za pokrivanje streh, izdelavo kipov in črk na kamnu, za spajanje kamna in železnih palic v kamnitih elementih itd. Svinec na prostem korodira, dokler se na njem ne oblikuje plast netopnih korozijskih produktov, ki predmet ščitijo pred nadaljnjo korozijo. Podobno kot v notranjosti prostorov se na začetku procesa na površini začne tvoriti plast svinčevih monoksidov z rumenim masikotom (β -PbO), delno pa nastane tudi plast litargita (α -PbO). Ob prisotnosti ogljikovega dioksida (CO_2) in vlage prisotni oksidi reagirajo,

pri čemer se oblikujejo relativno stabilni in netopni svinčevi(II) karbonati hidroksidi – hidroceruzit ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) in občasno tudi svinčevi(II) karbonati – ceruzit (PbCO_3), ki predmet ščitijo pred nadaljnjo korozijo. Ob prisotnosti žveplovega dioksida (SO_2) in vlage plast karbonatov oz. hidroceruzita reagira, pri čemer nastane svinčev(II) sulfit (PbSO_3) in svinčev(II) sulfat (PbSO_4). Na prostem se plast svinčevega sulfata, ki nudi dobro korozijsko zaščito, razvije približno v enem letu.¹⁴

Korozija med pokopom

Svinec poleg bakra tvori največ korozijskih produktov, zato so številni od njih prisotni na predmetih, zakopanih v zemlji. Pri pH, višjem od 8,4, se v mokrih tleh izloča kalcijev karbonat (CaCO_3), ki na predmetih ustvari zaščitno plast. Če se pH vrednost zniža, svinec začne korodirati. Načeloma so za svinec zelo nevarna ilovnata in peščena tla. Poleg vrste tal pospešuje korozijo svinca tudi

¹³ Selwyn, 2004, str. 120.

¹⁴ Selwyn, 2004, str. 122.



Slika 12: Svinčena utež iz rimskega obdobja z značilnimi korozijskimi produkti, ki nastanejo med pokopom. (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)

prisotnost drugih spojin, kot so nitrati, kloridi, baze ali organske kisline, medtem ko ga silikati, sulfati, karbonati in določene organske spojine ščitijo. Ker je svinec amfoterna kovina, korodira tako v kislem kot v bazičnem okolju. Alkalni (bazični) gradbeni materiali (cement, omet na osnovi apna, beton) raztapljajo svinčeve monoksida – litargit in masikot (α -PbO in β -PbO). V porah cementa namreč nastaja alkalna raztopina (pH 12–13) kalcijevega hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), v kateri se nato raztaplja ogljikov dioksid (CO_2) iz zraka, pri čemer nastane oborina kalcijevega karbonata (CaCO_3), ki karbonatnim ionom preprečuje stik s svincem, zato se ne more oblikovati zaščitna plast svinčevega(II) karbonata hidroksida – hidroceruzita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).¹⁵

V sladkih vodah je korozija svinca odvisna od trdote vode, pH in prisotnosti drugih elementov. Če je svinec izpostavljen trdi vodi, ki vsebuje raztopljene minerale, kot

Tabela 1: Korozijski produkti svinca (Povzeto po Selwyn, 2004)¹⁹

Kemijsko ime	Mineral	Kemijska formula	Barva
svinčev(II) oksid	litargit	α -PbO	rdeča oz. rožnata
svinčev(II) oksid	masikot	β -PbO	rumena
svinčev(II, IV) oksid	minij	Pb_3O_4	živo rdeča
svinčev(IV) oksid	platnerit	PbO_2	temno siva
svinčev(II) sulfid	galenit	PbS	črna
svinčev(II) sulfit	skotlandit	PbSO_3	bela
svinčev(II) sulfat	anglezit	PbSO_4	bela
svinčev(II) karbonat	ceruzit	PbCO_3	bela
svinčev(II) karbonat hidroksid oz. bazični svinčev karbonat	hidroceruzit	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	bela
svinčev(II) karbonat hidroksid oksid	plumbonakrit	$\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$	bela
svinčev(II) klorid	kotunit	PbCl_2	bela
svinčev(II) klorid hidroksid	lavrionit	$\text{PbCl}(\text{OH})$	bela
svinčev(II) karbonat klorid	fosgenit	$\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$	bela
svinčev(II) klorid fosfat	piromorfit	$\text{Pb}_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	rumena
svinčev(II) acetat	–	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	bela
svinčev(II) format	–	$\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$	bela

so karbonati, sulfati in silikati, se pri tem tvorijo netopne soli svinca ali kalcijev karbonat (CaCO_3), kar zagotavlja dobro korozijsko odpornost. Če v mehki vodi ni zadostne količine mineralov, se zaščitna plast ne oblikuje, to pa vodi do korozije svinca.¹⁶

V morski vodi ima svinec nižjo stopnjo korozije, saj je običajno prekrit z zaščitno plastjo netopnih svinčevih soli. V aerobnih pogojih nastane plast svinčevega(II) sulfata – anglezita (PbSO_4) skupaj s tanjšimi plastmi svinčevega(II) karbonata klorida – fosgenita ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$), svinčevega(II) klorida hidroksida – lavrionita ($\text{PbCl}(\text{OH})$), svinčevega(II) karbonata

hidroksida – hidroceruzita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) in svinčevega(II) klorida – kotunita (PbCl_2). Pojav korozijskih produktov je odvisen od pH vode. Ko sta MacLeod in Wozniak (1996) raziskovala vpliv pH na korozijo svinca, sta identificirala svinčev(II) klorid – kotunit (PbCl_2) pri pH 6–7 in svinčev(II) karbonat – ceruzit (PbCO_3) pri pH 8–9.¹⁷ Pri zakopanem svinču je pogosta jamičasta korozija, ta pa je posledica bakterij, ki reducirajo sulfate.¹⁸

Svinčeva mila

Na predmetih iz svinca, ki so v stiku z materialom, ki vsebuje maščobne kisline (npr. usnje, vosek,

¹⁵ Stambolov et al., 1988, str. 9.

¹⁶ Stambolov et al., 1988, str. 9.

¹⁷ MacLeod in Wozniak, 1996, str. 885.

¹⁸ Selwyn, 2004, str. 122.

¹⁹ Selwyn, 2004, str. 118.

olje), lahko nastanejo voskasti korozijski produkti, ki vsebujejo svinčeve soli. Proces imenujemo saponifikacija.

5. Zlitine svinca

Svinec se pogosto pojavlja v zlitinah, saj znižuje tališče, zlitine so mehkejše in jih je mogoče lažje obdelovati oz. preoblikovati z ulivanjem, kovanjem, valjanjem in iztiskanjem. Stabilnost zlitin je v veliki meri odvisna od kemijske sestave in mikrostrukture. Ker svinec pridobivajo predvsem iz galenita (PbS), potice litargita po zaključeni redukciji in rafiniranju poleg svinca vsebujejo tudi druge kovine (bizmut, antimon, arzen, baker). Zaradi tega starejši predmeti iz svinca vsebujejo številne nečistoče, ki so slabo topne (npr. antimon, srebro, baker), z izjemo kositra. Najpogostejše zlitine svinca so: svinec-kositer, svinec-antimon, svinec-baker. Okoli 20-odstotni dodatek kositra občutno poveča korozijsko odpornost. Korozijsko odpornost in trdnost izboljša tudi dodatek antimona, zato so zlitino svinca in antimona uporabljali za izdelavo tiskarskih črk. V antiki so 6–8 % svinca dodajali bronu, pogosti pa so tudi bronji z visoko vsebnostjo svinca. Z dodatkom svinca so izboljšali obdelovalne in livne lastnosti pri izdelavi novcev in skulptur. Prav tako so svinec dodajali medenini.²⁰

Zlitine svinca in kositra

V preteklosti so bile zlitine z večjim deležem kositra zelo pogoste, saj so iz njih izdelovali različno kuhinjsko posodje in tudi druge dekorativne predmete. Zlitina, ki vsebuje 61,9 % kositra in 38,1 % svinca s tališčem

pri 183 °C, se običajno uporablja za t. i. mehko spajkanje, saj ima nižje tališče od obeh kovin. Kositer v zlitini oblikuje t. i. metalurško vez, ki pa ni pretirano trdna, saj kovine ne difundirajo ena v drugo. Pravilo je: tanjša ko je spajka, trdnejša je vez. Običajno so zlitine, ki vsebujejo več svinca kot kositra, bolj nagnjene h koroziji kot tiste, ki vsebujejo več kositra.²¹



Slika 13: Kositrni pladenj z visoko vsebnostjo svinca (XRF: Sn 69,4 %; Pb 27,7 %; Cu 1,92 %; Sb 0,23 %) iz zbirke Narodnega muzeja Slovenije pred posegi, primer interkristalne korozije na meji med svincom in kositrom (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)



Slika 14: Kositrni pladenj po zaključenih konservatorsko-restavratorskih posegih s še vedno vidnimi »madeži« korozije (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)

Zlitine svinca in antimona

Z razvojem tiskarstva v sredini 15. stoletja so bile za izdelavo črk zlasti

pomembne zlitine svinca z nizkim tališčem. Tekoči svinec so ulivali v kalupe in tako dobili črke, številke in simbole. Današnje zlitine za izdelavo tiskarskih črk vsebujejo 10–25 % antimona in 3–14 % kositra. Vsebnost antimona in kositra je odvisna od namembnosti. Sodobne zlitine običajno vsebujejo 11 % antimona s tališčem pri 252 °C (npr. svinčeve baterije).²²

Železo, prevlečeno z zlitino svinca in kositra (pokositrenje)

Pred izumom galvanizacije je postopek navadno potekal tako, da so železni izdelek dvakrat potopili v kopeli iz staljene zlitine. Kopeli sta bili načeloma sestavljeni iz različnih zlitin. Od začetka 18. stoletja so pogosto uporabljali kopel, ki je vsebovala 80–85 % svinca in 15–20 % kositra – t. i. postopek »terne«.²³



Slika 15: Železno okovje, površinsko obdelano po t. i. postopku »terne« (XRF: Pb 53,8 %; Sn 46,2 %) (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)

Galvanizacija svinca s srebrom

Med zanimivejšimi postopki je bila tudi galvanizacija svinca s srebrom (angl. *silver electroplated into lead*). Izdelki so bili označeni z žigom EP Lead.

20 Costa in Urban, 2006, str. 48.

21 Selwyn, 2004, str. 116.

22 Selwyn, 2004, str. 116.

23 Nemeček, 2016, str. 2. Dostopno na: http://www.sms-muzeji.si/ckfinder/userfiles/files/3-1-3_2016_KOSITER_h.pdf (dostop avgust 2020).

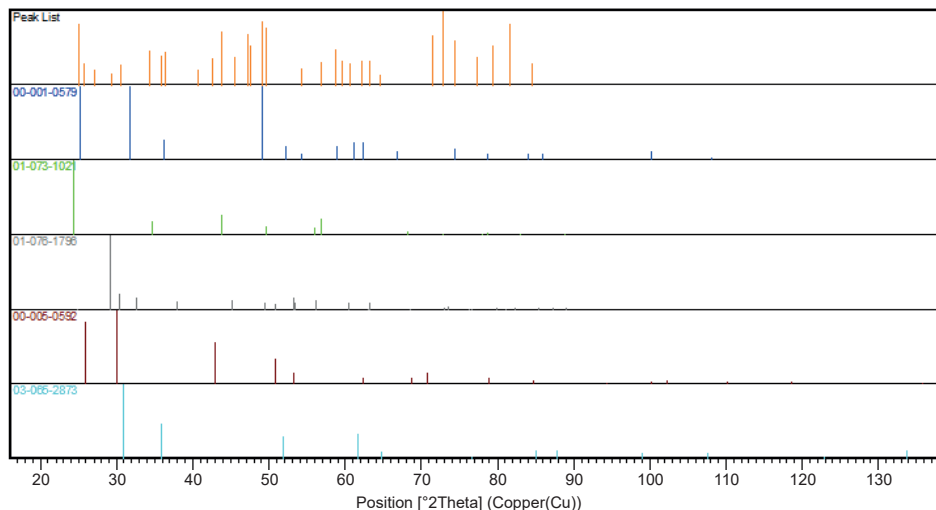


Slika 16: Pečat iz svinca (XRF: Pb 97,95 %; Fe 0,76 %; Cu 0,29 %) z značilnimi korozijskimi produkti, ki nastanejo med pokopom: temno sivi svinčev(IV) oksid – platnerit (PbO_2), rumeni svinčev(II) oksid – masikot (PbO) in črni svinčev(II) sulfid – galenit (PbS). (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)

6. Naravoslovne preiskave predmetov iz svinca in njegovih korozijskih produktov

Tako kot pri ostalih kovinskih predmetih so tudi pri svinču nepogrešljive naravoslovne raziskave, pri katerih ugotavljamo sestavo predmetov in vrste korozijskih produktov, ki nam razkrivajo, v kakšnem okolju so bili predmeti najdeni ali shranjeni. Na podlagi izsledkov naravoslovnih raziskav se konservatorji-restavratorji odločamo o ustreznih postopkih na izbranem gradivu.

Z metodo rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF) lahko neporušno določimo sestavo predmetov. Za analizo korozijskih produktov sta primerni optična mikroskopija (OM) in elektronski mikroskop z EDS mikroanalizatorjem (SEM-EDS) ter rentgenska difrakcija (XRD), v



Slika 17: XRD spekter svinčenega pečata s konservatorsko številko 672/2019 (Izdalal: Jakob Kraner, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije (IMT))

novejšem času pa tudi ramanska spektroskopija.

Leta 2020 smo v Narodnem muzeju Slovenije z metodo XRF analizirali deset predmetov iz svinca iz rimskega obdobja in srednjega veka. Večinoma so predmeti izdelani iz zlitin z visoko vsebnostjo svinca (94–99,7 % svinca). Poleg svinca so v »zlitinah« prisotne tudi druge kovine, kot sta baker in železo, ter površinske nečistoče, npr. magnezij, fosfor in žveplo. V sodelovanju z Inštitutom za kovinske materiale in tehnologije (IMT) smo z metodo rentgenske difrakcije (XRD) analizirali tudi korozijske produkte. Ker so predmeti manjšega formata, so bile tudi te raziskave izvedene neporušno, brez odvzema vzorcev. Na predmetu s konservatorsko številko 672/2019 so prisotni številni korozijski produkti: temno sivi svinčev(IV) oksid – platnerit (PbO_2), rumeni svinčev(II) oksid – masikot (PbO) in črni svinčev(II) sulfid – galenit (PbS). Iz XRD spektrov tako lahko rekonstruiramo, iz kakšnega okolja je predmet prišel. V tem primeru lahko zaključimo, da gre za arheološki predmet, ki je bil

zakopan v zemlji, saj je platnerit korozijski produkt, ki nastane samo med pokopom.

7. Konservatorsko-restavratorski posegi

Posegi pri svinču niso potrebni, če je predmet prekrit z enakomerno zaščitno plastjo patine (npr. plast oksidov in svinčevega(II) karbonata – ceruzita). Posegi so nujni, če na predmetu opazimo znake aktivne korozije, ki je pogosto posledica prisotnosti organskih kislin, pri čemer na predmetu nastanejo nestabilni korozijski produkti, kot so: svinčev(II) karbonat hidrokسيد – hidroceruzit, svinčev(II) karbonat hidrokسيد oksid – plumbonakrit in svinčev(II) format. Odstranjevanja korozijskih produktov se lotimo tudi, ko ti produkti zakrivajo pomembne informacije oz. fine površinske detajle. Posebno področje je konserviranje-restavriranje svinčenih kipov na prostem. V primerjavi z muzejskim gradivom se na njih običajno izvajajo temeljiti restavratorski posegi.²⁴

²⁴ Eno izmed podjetij, ki so specializirana za restavriranje kipov iz svinca, je Rupert Harris Conservation Ltd iz Londona. Na njihovi spletni strani lahko najdemo številne informacije o restavriranju kipov iz svinca. Dostopno na: <https://rupertharris.com/pages/additional-information-poor-techniques-to-be-avoided-when-conserving-lead-sculpture> (dostop julij 2020).

7.1. Čiščenje predmetov iz svinca

V preteklosti so bili predmeti iz svinca konservirani-restavrirani na različne načine. V grobem lahko te postopke razdelimo na dve glavni skupini, na čiščenje in stabilizacijo. K čiščenju uvrščamo mehanske in kemijske metode.

Mehanske metode

Svinec je izjemno mehka kovina in ima po Mohsovi lestvici trdote indeks 1,5²⁵, zato ga zlahka opraskamo z nohtom, ki je roževini soroden material (indeks trdote nohta je po Mohsovi lestvici 2,5). To pomeni, da imamo na voljo zelo omejen izbor primernih metod. Med mehanskimi metodami se za odstranjevanje umazanije lahko uporabijo mehke ščetke, uporabo skalpelov pa odsvetujemo.²⁶ Za odstranjevanje korozijskih produktov uporabljamo tudi mikropeskanje. Pri tem moramo nadzorovati količino in pritisk abraziva. Pogosto je uporaba steklenih in plastičnih kroglic preveč agresivna. Površino najmanj poškodujejo peskalna sredstva na rastlinski osnovi (npr. zmlete orehove lupine). Za odstranjevanje korozijskih produktov so preizkusili tudi čiščenje z laserjem, pri čemer pa je postopek zaradi segrevanja predmeta potekal v vodni kopeli. S to metodo so odstranili debele korozijske plasti in hkrati ohranili zaščitno plast patine.²⁷

Pri mehanskem čiščenju predmetov je treba upoštevati vsa priporočila za varnost pri delu s svincem, saj so prašnati delci za zdravje izjemno nevarni.



Slika 18: Odstranjevanje nečistoč na pečatu z ohranjeno zaščitno stabilno plastjo korozijskih produktov s kombinacijo mehanskega (mehke ščetke) in kemijskega čiščenja (etanol in acetona) (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)

Kemijske metode

V preteklosti je bilo zelo priljubljeno čiščenje svinčenih predmetov z razredčeno klorovodikovo kislino (HCl), pri čemer se bazični svinčevi(II) karbonati (PbCO_3) in svinčevi monoksidi ($\alpha\text{-PbO}$) preoblikujejo v svinčeve(II) kloride (PbCl_2). V raztopini amonijevega acetata ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) se nato dodatno odstranijo še svinčev(IV) oksid (PbO_2) in ostanki monoksidov.²⁸ Kljub temu da je odstranjevanje korozijskih produktov s to metodo učinkovito, pa ima klorovodikova kislina izjemno veliko pomanjkljivost, saj kloridnih ionov kljub večkratnemu izpiranju iz predmeta ni mogoče odstraniti.

V petdesetih letih 20. stoletja so za restavriranje začeli uporabljati t. i. ionske izmenjevalce s smolama Amberlite IR 120 ali Zeo-karb 225. Korodiran predmet so položili v posodo, napolnjeno z ionskim izmenjevalcem (smola), in vse skupaj prekrili še z vročo destilirano

vodo. Metoda je bila delno uspešna, saj je bila učinkovita zgolj za odstranjevanje svinčevega(II) karbonata – ceruzita (PbCO_3), ne pa za ostale korozijske produkte.²⁹

V šestdesetih letih so za čiščenje svinčenih bul začeli uporabljati 5–10-odstotno raztopino etilendiamintetraoetne kisline (EDTA). Postopek je pri močno korodiranih predmetih potekal več dni s prekinitvami in zamenjavo raztopine. Izpiranje je namesto v kisli destilirani vodi potekalo v sanitarni vodi – raztopina namreč vsebuje sulfate in karbonate, ki »pomagajo« pri tvorjenju zaščitnih plasti. Če uporabljamo destilirano vodo, mora biti ta prekuhana, saj na ta način iz nje odstranimo vse pline, ki na svinec delujejo korozivno.³⁰ Metoda je bila sicer uspešna tudi pri odstranjevanju debelejših korozijskih plasti.³¹ Pomanjkljivost kemijskega čiščenja z EDTA pa je, da ne raztaplja svinčevega oksida – litargita ($\alpha\text{-PbO}$). Ta se raztaplja v 10-odstotni raztopini amonijevega

25 Dostopno na: <https://www.alansfactoryoutlet.com/hubfs/the-hardness-of-metals-a-visual-representation-of-the-mohs-scale.pdf> (dostop julij 2020).

26 Cronyn, 2003.

27 Drakaki et al., 2004, str. 1111–1115.

28 To je t. i. Caleyjeva metoda. Glej v: Caley, 1955, str. 52–53.

29 Organ, 1953, str. 49–52.

30 Selwyn, 2004, str. 119.

31 Kuhn, 1960, str. 156–161.

acetata ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$). Čiščenje z EDTA je tako primerno samo za odstranjevanje stabilnih korozijskih produktov in ne za aktivne korozijske produkte. Pomanjkljivost je tudi v tem, da odstranimo tudi vse detajle originalne površine, ki so »shranjeni« v korozijski plasti.³²

Če je svinec kombiniran z železom (npr. uteži), lahko uporabljamo tudi 5-odstotno raztopino citronske kisline. Z dodatkom amonijevega hidroksida dosežemo nevtralen pH. V zadnjem času so za selektivno odstranjevanje korozijskih produktov zelo uporabni geli, kot sta npr. Nanorestore in Nevek.³³

Stabilizacija z elektrokemijskimi/elektrolitskimi metodami

Ker so mehanske in kemijske metode v nekaterih primerih preveč agresivne, so za nekatere »bolj občutljive« predmete primernejše elektrokemijske/elektrolitske metode z električno napetostjo ali brez nje. Prednost teh metod je, da z njimi predmete stabiliziramo in hkrati utrjujemo aktivne korozijske produkte, ki jih reduciramo nazaj v kovino. Delujejo na stiku med kovinskim jedrom in korozijskimi produkti. Za razliko od mehanskih in kemijskih metod z njimi ohranjamo detajle originalne površine, prisotne v korozijskih plasteh. Pomanjkljivost teh metod je, da se med procesom lahko razvijejo mehurčki vodika, ki poškodujejo kovinsko površino.

Zgodovina konserviranja-restavriranja predmetov s temi metodami sega že v konec 19. stoletja, pri čemer so uporabljali različne elektrolite, protielektrode

in čas posega. Danes te metode temeljijo na katodni polarizaciji.

Med najstarejše znane metode stabilizacije, s katerimi korozijske produkte preoblikujemo nazaj v kovino, uvrščamo metodo elektrokemijske redukcije brez zunanjega vira napetosti, ki jo je leta 1924 v svojem priročniku objavil nemški kemik Friedrich Rathgen. V stekleno čašo, v kateri je bila kot elektrolit uporabljena razredčena dušikova kislina (HNO_3), je potopil korodiran predmet in ga prekril s cinkovimi granulami, ki delujejo kot anoda. Velika pomanjkljivost te metode je, da nad postopkom nimamo nobenega nadzora, saj predmet ni viden, ker je prekrit z granulami. Dušikova kislina sicer raztaplja korozijske produkte, vendar hkrati raztaplja tudi kovino.³⁴ V petdesetih letih preteklega stoletja je podoben postopek v svojem priročniku objavil tudi angleški kemik Harold Plenderleith, vendar je za elektrolit uporabil natrijev hidroksid (NaOH). Uporaba bazičnega NaOH je povzročila, da se je na površini predmeta začel odlagati cink.³⁵

Reakcije na kovinski površini lažje nadzorujemo z uporabo zunanjega vira napetosti, tako da je predmet katodno polariziran. Številni raziskovalci so poskušali definirati postopek za galvanostatično polarizacijo (konstantna napetost), pri čemer so uporabljali različne elektrolite, kot so 2–10-odstotna raztopina (v/v) žveplene kisline (H_2SO_4), 5-odstotna raztopina (w/v) natrijevega karbonata (Na_2CO_3) in 5-odstotna raztopina (w/v) natrijevega hidroksida (NaOH). Vsaka naštetna raztopina

ima svoje prednosti in slabosti. Natrijev hidroksid in natrijev karbonat sta zaradi visokega pH primerna predvsem za močno korodirane predmete. Hkrati tudi ščitita umetno ustvarjeno plast svinčevega(II) karbonata – ceruzita (PbCO_3), če zmanjka napetosti oz. če je električni kontakt prekinjen. Na drugi strani je uporaba žveplene kisline primernejša za manj korodirane predmete, s tanko plastjo karbonatov in dobro ohranjenim kovinskim jedrom. Če v tem primeru kontakta ni, se namreč ustvari zaščitna plast svinčevega(II) sulfata – anglezita (PbSO_4). Polarizacija se mora začeti takoj, ko je predmet potopljen v raztopino, še posebej pri uporabi natrijevega hidroksida (NaOH), da bi preprečili poškodbe kovinskega jedra. Glede na literaturo je redukcija korozijskih plasti počasnejša v kisljih raztopinah, vendar je tudi težje izvedljiva. Tudi končni videz predmetov je posledica uporabljenega elektrolita. Pri alkalnem elektrolitu je površina bolj modrikasta. Ugotovili so tudi, da je za predmete najvarnejša gostota toka 100–200 mAdm^{-2} , saj se pri 300 mAdm^{-2} že pojavijo mehurčki vodika. Kljub vsem omenjenim parametrom pa je bilo še vedno težko definirati konec redukcije.³⁶

V devetdesetih letih preteklega stoletja so metodo izboljšali z uporabo potenciostata pri konstantnem potencialu –1,2 V vs SCE³⁷. Pri tem potencialu se je svinčev(II) karbonat – ceruzit (PbCO_3) sicer preoblikoval v kovinski svinec, vendar je bila nova kovinska plast izjemno nestabilna in je pri izpiranju razpadla, zato

32 Costa in Urban, 2005, str. 48–62.

33 Rossetti et al., Metal 2019, str. 333.

34 To je Kreftingova metoda elektrokemijske redukcije. Glej v: Rathgen, 1924, str. 58–60.

35 Plenderleith, 1956, str. 259.

36 Degriy in Le Gall, 1999, str. 157–169.

37 Nasičena kalomelska elektroda (tip referenčne elektrode).

to metodo po končnem rezultatu uvrščamo k čiščenju.³⁸ Razvoj se je nadaljeval ob koncu devetdesetih let, ko so poleg »tradicionalnih« postopkov preizkusili elektrolit natrijev sulfat (Na_2SO_4) in nato z voltametričnimi meritvami s pomočjo potenciostata ugotovili dokaj natančen potek redukcije, ki je potekala v štirih korakih, tokrat pri potencialu $-0,9$ V vs SCE. Novi sistem je omogočal tudi lokalno redukcijo.³⁹ Najnovejši postopek – nadgradnja nazadnje omenjenega – pa je utrjevalna redukcija svinčenih predmetov manjših dimenzij z elektrolitskim svinčnikom Pleco. Postopek je zlasti primeren za svinčene predmete, ki so kombinirani z organskimi materiali (npr. svinec-tekstil, svinec-pergament itd.). Orodje so razvili v Raziskovalnem konservatorskem oddelku Univerze za uporabne znanosti in umetnosti Arc v zahodni Švici. Pleco korozijske produkte na površini kovine odstranjuje po principu elektrokemijskih reakcij, predvsem redukcije. Parametri, pri katerih redukcija poteka, so določeni s potenciostatom, z metodo linearne voltometrije. Določen korozijski produkt nato odstranjujemo pri tem potencialu, ne da bi s postopkom poškodovali predmet oz. ostale plasti. Odstranjevanje korozije na svinčenih predmetih poteka v statičnem načinu, pri potencialu $-2,0$ V in z natrijevim sulfatom (Na_2SO_4) kot elektrolitom. Ta metoda je zlasti primerna za predmete manjših dimenzij, npr. za pečate in papeške bule z napisi ali drugimi dekorativnimi detajli, ki so zaradi korozije slabo berljivi oz. vidni.⁴⁰

38 Carradice in Campbell, 1994, str. 100–106.

39 Degriigny in Le Gall 1999, str. 157–169.

40 Fontainea et al., 2016, str. 607–614.

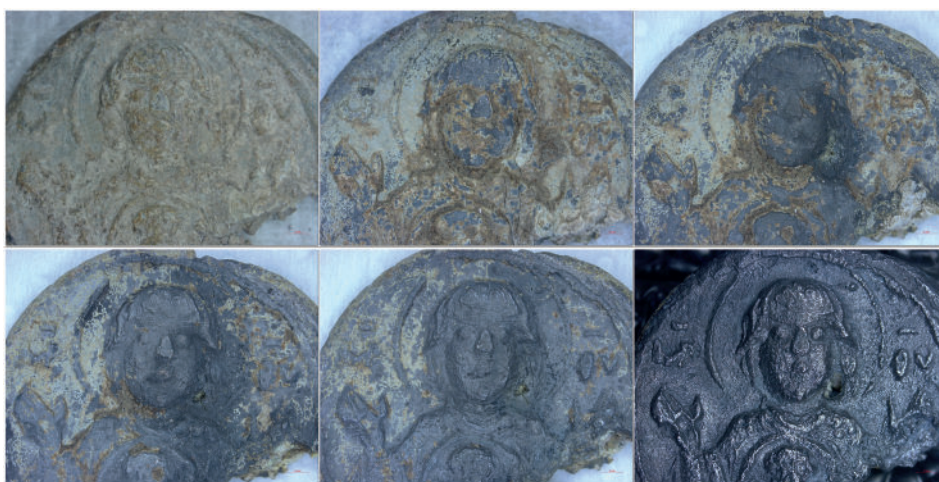
41 Costa in Urban, 2005, str. 55–56.

Tabela 2: Pregled prednosti in slabosti posameznih metod čiščenja svinca (Povzeto po Costa in Urban, 2005)⁴¹

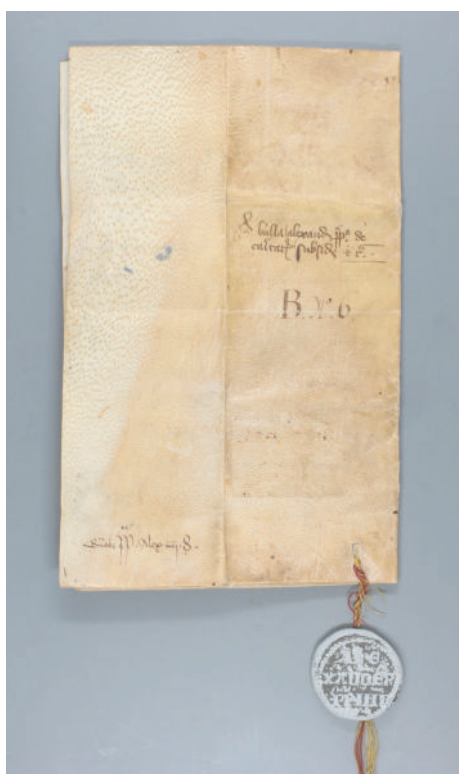
Čiščenje		
Metoda	Učinek	Slabosti
suho čiščenje - mehke ščetke	- preprosto izvedljivo - cenovno dostopno	- primerno zgolj za odstranjevanje površinske umazanije
mehansko čiščenje - ščetke - mikropeskanje - laser	- možen nadzor z izbiro abraziva, pritiska, časa trajanja - možnost lokalne uporabe - pri laserju možnost ohranjanja patine	- izguba oz. odvzemanje materiala - predmet ni več zaščiten pred korozivno atmosfero - poškodbe zaradi trdega orodja - segrevanje predmeta pri laserju
kemijsko čiščenje - HCl - $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ - EDTA - citronska kislina - geli - polarna topila	- prednosti kemijskega čiščenja: poteka hitro in ne zahteva posebnega napora - HCl – raztapljanje karbonatov - $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ – raztapljanje oksidov - EDTA – raztapljanje karbonatov - citronska kislina – raztapljanje karbonatov - geli – možnost lokalnega delovanja	- izguba površinskih detajlov v korozijski plasti - odstranjuje kovinske ione tako iz korozijskih produktov kot iz kovine - zahteva temeljito nevtralizacijo oz. izpiranje, sicer lahko pride do ponovne korozije
Stabilizacija: elektrokemijske/elektrolitske metode		
Metoda	Učinek	Slabosti
Zn granule v razredčeni HNO_3 (Kreftingova metoda) Zn granule v NaOH	- v obeh primerih gre za mehansko odstranjevanje	- nobenega nadzora nad postopkom
utrjevalna redukcija (galvanostatična) $100\text{--}200 \text{ mAdm}^{-2}$: - v H_2SO_4 - v Na_2CO_3 - v NaOH	- deluje na stiku med kovinskim jedrom in korozijskimi produkti - v vseh treh elektrolitih je učinek enak – redukcija korozijske skorje	- konec redukcije je težko definirati - NaOH poškoduje predmet, če je napetost prekinjena
utrjevalna redukcija (potenciostatska) pri $-0,9$ V vs SCE in $-2,0$ V: - v H_2SO_4 - v Na_2CO_3 - v NaOH	- primerno za predmete v kombinaciji kovina-organski materiali - v vseh treh elektrolitih je učinek enak – redukcija korozijske skorje	- postopek je običajno dolgotrajen in zahteva stalno pozornost



Slika 19: Elektrolitski svinčnik Pleco, ki so ga razvili v Švici. (Foto: Nataša Nemeček)



Slika 20: Faze utrjevalne redukcije z elektrolitskim svinčnikom Pleco na pečatu iz zbirke Narodnega muzeja Slovenije (Foto: Nataša Nemeček)



Slika 21: Elektrolitski svinčnik je še zlasti primeren za utrjevalno redukcijo na svinčenih predmetih, ki so kombinirani z organskimi materiali. (Foto: Nataša Nemeček, hrani Arhiv Republike Slovenije)



Slika 22: Papeška bula iz 13. stoletja po zaključeni utrjevalni redukciji (Foto: Nataša Nemeček, hrani Arhiv republike Slovenije)

7.2. Restavriranje

Med restavratorske posege na predmetih iz svinca in njegovih zlitin uvrščamo lepljenje razlomljenih delov, dopolnjevanje poškodovanih ali manjkajočih

mest zaradi korozije, popravila mehanskih poškodb, npr. udrtin, reduciranje korodirane kovine nazaj v kovinsko obliko in retuširanje odrgnenih površin.

Lepljenje

Lepila za lepljenje predmetov iz svinca morajo biti preprosta za uporabo, predvsem pa reverzibilna, kar pomeni, da jih lahko odstranimo s toploto, saj mehansko odstranjevanje ni primerno. Prav tako morajo biti dolgoročno obstojna, dovolj trdna, ne smejo privlačiti prahu in biti morajo takšna, da lahko moč lepljenja prilagajamo materialu (izberemo lepilo, ki ni premočno, da ne povzroči novih poškodb). Najprimernejše lepilo za lepljenje mora biti čim bolj elastično, vendar ne premočno. Prednost lepil na osnovi akrilnih smol je, da so topna v številnih organskih topilih. Ko se strdijo, postanejo zmerno elastična, pretežno prozorna in sijoča. So obstojna na staranje in reverzibilna. Med njimi je najbolj razširjena uporaba Paraloida B 72 (termoplastična akrilna smola) in Paraloida B 44 (akrilna smola, topna v ksilenu, toluenu in acetonu). Paraloid B 72 v acetonu zagotavlja povprečno trdnost spoja, vendar mora biti predmet podprt nekaj tednov, dokler topilo ne izhlapi v celoti. V strokovni literaturi se kot primerno lepilo omenja tudi dvokomponentna akrilna smola Technovit 4004, ki je topna v organskih kislinah in je primerna za lepljenje debelejših spojev.

Za dvokomponentne epoksidne smole je namreč značilna velika moč lepljenja, zato lepljeni spoji prenesejo večje obremenitve, vendar pa zaradi UV svetlobe lepila hitreje porumenijo. Problematična je tudi njihova topnost oz. odstranljivost.⁴²

7.3. Inhibitorji

Svinec je v običajnih razmerah odporen na atmosfersko korozijo, saj se na njegovi površini oblikuje zaščitna plast. Do aktivne korozije pride, ko je izpostavljen hlapom očetne in mravljinčne kisline. Leta 2003 so bile objavljene raziskave o učinkovitosti benzotriazola (BTA) za predmete iz svinca. Ugotovili so, da BTA na površini oblikuje kristalinično-polimerni Pb-BTA kompleks, ki preprečuje korozijo svinca in bronastih zlitin z dodatkom svinca. Najprimernejši način je bodisi namakanje ali nanašanje BTA s čopičem, pri čemer raztopino nevtraliziramo z 1 g kalcijevega karbonata, da dosežemo nevtralni pH 7.⁴³ Toda BTA v kislem okolju ne nudi zadostne zaščite za predmete iz svinca, saj na njegovi površini nastanejo korozijski produkti, kot sta svinčev(II) acetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) in svinčev(II) klorid (PbCl_2).

Največja raziskava inhibitorjev za svinec je bila opravljena v sklopu evropskega projekta COLLAPSE⁴⁴, v okviru katerega so raziskovali vzroke za propadanje orgelskih cevi iz 15.–17. stoletja. Pri tem so ugotovili, da so na pojav korozije vplivali leseni deli, ki so sestavni del orgel. Les je zaradi različnih dejavnikov propadal, pri čemer so se sproščali hlapi organskih kislin,

nastali korozijski produkti pa so onemogočili potovanje zvoka skozi orgelske cevi. Ob raziskovanju vzrokov za korozijo so se pri projektu posvečali tudi raziskavam inhibitorjev in ustreznih zaščitnih sredstev za orgle, izdelane iz svinca z dodatkom kositra. Ugotovili so, da so za kislino okolje najprimernejši inhibitorji iz skupine karboksilatov, ki na površini ustvarijo kovinska mila. Iz te skupine karboksilatov je bil najprimernejši natrijev dekanat,⁴⁵ vendar pa noben inhibitor ne nudi zaščite na daljši rok.

7.4. Zaščitna sredstva

V preteklosti so za zaščito predmetov iz svinca uporabljali parafinski vosek, kasneje pa tudi polietilenske voske. V novejšem času od voskov uporabljamo zlasti mikrokristalinični vosek Cosmolloid 80 H in renesančni vosek, ki je mešanica polietilenskih in mikrokristaliničnih voskov. Voski sicer niso najprimernejša zaščita, saj se na površini predmeta akumulira prah, še večja težava pa je nereverzibilnost. Pogosto so kipe na prostem zaščitili z lanenim oljem, ki omogoča nastanek patine. Med laki, ki so jih uporabljali v preteklosti, je tudi nitrocelulozni lak. Stari premazi so potencialno zelo nevarni za svinec, saj nekateri pri razpadanju začnejo oddajati hlape organskih kislin, zlasti očetne kisline, kar vpliva na pojav aktivne korozije.⁴⁶

Prav tako je problematična uporaba akrilnih lakov na polivinilacetatni osnovi (PVA), saj so izjemno občutljivi in začnejo pri visoki

relativni vlažnosti razpadati, pri čemer nastane očetna kislina, ta pa vpliva na pojav aktivne korozije na sicer stabilnih predmetih iz svinca. Načeloma predmetov iz svinca ni priporočljivo lakirati z metakrilati (Paraloid B 72 in Paraloid B 67), saj ti dolgoročno svinca ne ščitijo v okolju s hlapnimi organskimi kislinami. V eni izmed zadnjih raziskav so ugotovili, da lak iz Paraloida B 72 v etil acetatu pospešuje korozijo na svincu – nastane svinčev(II) acetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$).⁴⁷ Kljub številnim poizkusom v tem trenutku za svinec, ki je izpostavljen hlapom organskih kislin, ni ustrezne zaščite.

8. Preventivno konserviranje

Predmeti iz svinca so relativno stabilni. Pri rokovanju moramo biti previdni, ker svinec zaradi interkristalne korozije sčasoma postane krhek in drobljiv. Če se na predmetu pojavijo beli, mehki, praškasti produkti, je to znak aktivne korozije. Če tega ne opazimo pravočasno, lahko korozija povzroči razpad predmeta v nekaj mesecih ali celo tednih. Zato moramo stanje predmetov iz svinca neprestano spremljati in ob pojavu aktivne korozije takoj ukrepati.

Vzroki za aktivno korozijo svinca

Poglavitni vzrok za korozijo svinca in njegovih zlitin je onesnaženje s hlapi organskih kislin, predvsem očetne (CH_3COOH) in mravljinčne kisline (CH_2O_2). Hlapne organske kisline so prisotne v lesu, zlasti v hrastu in cedri, v nekaterih lepilih – vseh, ki zaradi staranja oddajajo hlape organskih kislin, barvah na oljni osnovi in barvah na osnovi

42 Nemeček, 2017, str. 10.

43 Sharma et al., 2003, str. 203–209.

44 COLLAPSE »Corrosion of Lead and Lead-Tin Alloys of Organ Pipes in Europe« EC 5 FP: Energy, Environment and Sustainable Development. EVK4-CT-2002-00088.

45 Grayburn et al., 2014, str. 8.

46 De Keersmaecker et al., 2018, str. 233. Dostopno na: <https://biblio.ugent.be/publication/8558341/file/8558346.pdf> (dostop junij 2020).

47 Eggert et al., 2019, str. 127.



Slika 23: Beli prašnati korozijski produkti na srednjeveškem pečatu iz 13. stoletja iz zbirke Arhiva Republike Slovenije kot posledica izpostavljenosti hlapom organskih kislin (Foto: Nataša Nemeček)



Slika 24: Če predmeta z aktivno korozijo ne umaknemo iz »okuženega« okolja, lahko tvegamo njegov propad. (Foto: Nataša Nemeček).

emulzij. Se posebej so zaradi hlapov organskih kislin prizadeti predmeti v neprodušno zaprtih vitrinah, ki vsebujejo katerega od materialov, iz katerih izhaja očetna kislina (npr. hrastov les ali oljna barva). Aktivno korozijo prepoznamo po belih prašnatih korozijskih produktih, ki se slabo oprijemajo površine. Zbiralci igrač in miniatu-

Tabela 3: Materiali, ki so potencialni viri za korozijo svinca (Povzeto po De Keersmaecker, 2018)⁵⁰

PVA lepila	tapete (nekaterne vrste)	cement, apno
žamet	plastične imitacije lesa	platna
poliester (ne vsi)	inhibitorji rje	juta
plastika (ne vsa)	barvila (nekatera)	laki
papir slabše kakovosti	protipožarne tkanine	insekticidi
oljne barve	silikonska lepila (nekatera)	volna
mivka in pesek	vermikulit (mineral)	vinil
amonijak	kis	barve (nekaterne)

ta pojav opisujejo kot bolezen svinca oz. svinčeva kuga. Beli prašnati korozijski produkti so lahko prisotni po celotni površini ali pa se pojavljajo samo lokalno. Previdnost je potrebna tudi pri predmetih, ki so izdelani iz zlitin z visoko vsebnostjo svinca. Na predmetih iz zlitin kositra in svinca se pogosto pojavi korozija v obliki bradavic. Taka lokalna korozija je lahko celo bolj nevarna od enotne korozije.

Hranjenje in razstavljanje

Pri hranjenju in razstavljanju moramo biti pozorni na vse dejavnike, ki lahko škodujejo svinču. Če ni hlapov organskih kislin, je svinec stabilen in ne zahteva posebnega nadzora. Zato moramo biti pri načrtovanju depojskega prostora in vitrin pozorni na izbiro ustreznih materialov. Preprost vizualni monitoring lahko izvajamo tako, da spremljamo stanje kuponov iz čistega svinca. Hlapi organskih kislin so nevarni tudi za zlitine bakra z dodatkom svinca. Priporočene varne vrednosti so < 20 ppb/leto za brone z

dodatkom svinca pri 52–86 % RH (< 400 ppb/leto za brone brez svinca) in < 400 ppb/leto za brone s svinčcem pri 32 % RH.⁴⁸ Če so hlapi organskih kislin prisotni in se jim ni mogoče izogniti, moramo relativno vlažnost (RH) znižati pod 40 %, njihovo koncentracijo pa lahko znižamo tudi z uporabo aktivnega oglja.⁴⁹

9. Varnost pri delu

Svinec je strupena kovina, ki je ob uživanju ali vdihavanju nevarna za zdravje ljudi. Že nizke koncentracije svinca so lahko škodljive. Pri koncentracijah, ki so jim ljudje praviloma izpostavljeni, sta navadno najbolj prizadeta krvotvorni sistem in živčevje, poleg tega lahko še ledvice, rodila in sečila ter tudi človekovo vedenje. Glavna vhodna pot svinca v organizem je vdihavanje, pri čemer svinec vstopa neposredno v kri in se tako izogne jetrom, ki so sicer glavni razstrupljevalec. Razpolovna doba svinca v krvi in mehkih tkivih je 28–36 dni, v kosteh, kjer njegova koncentracija s časom narašča, pa 20–30 let.

48 Boccia Paterakis, 2011, str. 127.

49 Guidelines for the Storage and Display of Archaeological Metalwork, English Heritage, 2013.

50 De Keersmaecker et al., 2018, str. 222.

Pri delu s predmeti zato uporabljamo zaščitno obleko in rokavice. Konservatorsko-restavratorske posege, kot sta npr. čiščenje in poliranje, izvajamo v digestoriju. Pri konservatorjih-restavratorjih, ki imajo pogosto opraviti s takimi predmeti, predlagamo laboratorijske preiskave za določanje koncentracije svinca v krvi.⁵¹

10. Literatura

- 1 Boccia Paterakis, Alice, *The formation of acetate corrosion on bronze antiquities: characterisation and conservation* (Doctoral thesis). Institute of Archaeology, University College London, London, 2011.
- 2 Caley, Earle R., *Coatings and Incrustations on Lead Objects from the Agora and the Method Used for Their Removal*. Studies in Conservation, vol. 2, str. 52–53, 1955.
- 3 Carradice, Ian A.; Campbell, Stephen A., *The conservation of lead communion tokens by potentiostatic reduction*. Studies in Conservation, vol. 39, str. 100–106, 1994.
- 4 COLLAPSE »Corrosion of Lead and Lead-Tin Alloys of Organ Pipes in Europe« EC 5 FP: Energy, Environment and Sustainable Development. EVK4-CT-2002-00088.
- 5 Costa, Virginia; Urban, Françoise, *Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation*. Reviews in conservation, vol. 6, str. 48, 2006.
- 6 Cronyn, J. M., *Elements of Archaeological Conservation*. Routledge, London, 1990, 2003.
- 7 De Keersmaecker, Michel; Dowsett, Mark; Adriaens, Annemie, *A Short Historical Overview on the Use of Lead*. Str. 194–195, 2018, <https://biblio.ugent.be/publication/8558334/file/8558350.pdf> (dostop junij 2020).
- 8 De Keersmaecker, Michel; Dowsett, Mark; Adriaens, Annemie, *How to Preserve Lead Artefacts for Future Generations*. Str. 233, 2018, <https://biblio.ugent.be/publication/8558341/file/8558346.pdf> (dostop junij 2020).
- 9 Degriigny, Christian; Le Gall, René, *Conservation of Ancient Lead Artefacts Corroded in Organic Acid Environments: Electrolytic Stabilization/Consolidation*. Studies in Conservation, vol. 44, str. 157–169, 1999.
- 10 Drakaki, Eleni; Karydas, Andreas; Klinkenberg, Bernard; Kokkoris, Michael; Serafetinides, Alexandros A.; Stavrou, Elissaios; Vlastou, Rosa; Zarkadas, Charalambos, *Laser Cleaning on Roman Coins*. Applied Physics, vol. 79, str. 1111–1115, 2004.
- 11 Eggert, Gerhard; Korenberg, Capucine; Bette, Sebastian; Stelzner, Jörg; Kuitert, Rebekka; Ziegler, Julia, *Metal Conservation, Cellulose Nitrate and the Oddy Test*. Metal 2019, Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group, September 2–6, Neuchâtel, Switzerland, str. 127, 2019.
- 12 Fontainea, Céilia; Guilminota, Elodie; Jeanneret, Romain; Rossettia, Loretta, *Determination of parameters for local electrolytic treatment of corroded lead and lead-tin alloys*. Journal of Cultural Heritage, vol. 20, str. 607–614, 2016.
- 13 Grayburn, Rosie A.; Dowsett, Mark; De Keersmaecker, Michel; Banerjee, Dipanjan; Brown, Simon; Adriaens, Annemie, *Towards a new method for coating heritage lead*. Heritage Science, vol. 2, št. 14, str. 8, 2014.
- 14 Jeffreys, Tom, *Anselm Kiefer: a beginner's guide*. 2014, <https://www.royalacademy.org.uk/article/anselm-kiefer-a-beginners-guide> (dostop junij 2020).
- 15 Kuhn, H., *Neue Reinigungsmethode für korrodierte Bleigegegenstände*. Museumskunde, vol. 29, str. 156–161, 1960.
- 16 MacLeod, Ian; Wozniak, Rhonda, *Corrosion and Conservation of Lead in Sea Water*. 11th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation, str. 885, 1996.
- 17 Nemeček, Nataša, *Konserviranje in restavriranje predmetov iz kositra*. Priročnik, Muzejska konzervatorska in restavratorska dejavnost, ur. Irena Porekar Kacafura, zv. 1, 3.1.3, str. 1, 2, Skupnost muzejev Slovenije, Ljubljana, 2016, http://www.sms-muzeji.si/ckfinder/userfiles/files/3-1-3_2016_KOSITER_h.pdf (dostop avgust 2020).
- 18 Organ, R., *Use of Ion-exchange Resin in the Treatment of Lead Objects*. Museum Journal, vol. 53, str. 49–52, 1953.
- 19 Plenderleith, Harold J., *The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair, and Restoration*. Oxford University Press, London, str. 259, 1956.
- 20 *Praktične smernice za izvajanje zdravstvenega nadzora in biološkega monitoringa za svinec*. Uradni list RS, št. 9/2011,

⁵¹ *Praktične smernice za izvajanje zdravstvenega nadzora in biološkega monitoringa za svinec*, Uradni list RS, št. 9/2011. Dostopno na: <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=DRUG3428> (dostop julij 2020).

<http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=DRUG3428>
(dostop julij 2020).

- 21 Rathgen, Friedrich,
*Die Konservierung von
Alterthumsfunden. II. und III.
teil: Metalle und Metallegierungen
Organische Stoffe.* Walter de
Gruyter, Berlin, str. 58–60, 1924.
- 22 Rimmer, Melanie; Thickett,
David; Watkinson, David;
Ganiaris, Helen, *Guidelines
for the Storage and Display of
Archaeological Metalwork.* English
Heritage, Swindon, 2013.
- 23 Rossetti, Loretta; Aubert, Jean
Gabriel; Stephant, Nicolas;
Mélard, Nicolas; Guilminot,
Elodie, *Study and Conservation
of Lead Curse Tablets.* Metal 2019,
Proceedings of the interim
meeting of the ICOM-CC Metals
Working Group, September 2–6,
Neuchâtel, Switzerland, str. 333,
2019.
- 24 Schotte, Bart; Adriens, Annemie,
Treatment of corroded lead artefacts.
Studies in Conservation, vol. 51,
str. 297, 2006.
- 25 Selwyn, Lyndsie, *Metals and
Corrosion. A Handbook for
the Conservation Professional.*
Canadian Conservation Institute,
Ottawa, str. 120, 2004.
- 26 Sharma, Vaishali C.; Singh, Tej;
Shankar Lal, Uma, *Method for
Stabilization of Leaded Bronzes
Affected by Corrosion of Lead.*
Studies in Conservation, vol. 48,
str. 203–209, 2003.
- 27 Stambolov, Todor; Bleck,
Rolf Dieter; Eichelmann,
Norbert, *Korrosion und
Konservierung von Kunst und
Kulturgut.* Restaurierung und
Museumtechnik, vol. 9, Weimar,
str. 9, 1988.