

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AKADEMIJA LIKOVNIH UMJETNOSTI
ODSJEK ZA KONZERVIRANJE I RESTAURIRANJE UMJETNINA

Robert Erdelji

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AKADEMIJA LIKOVNIH UMJETNOSTI
ODSJEK ZA KONZERVIRANJE I RESTAURIRANJE UMJETNINA

Robert Erdelji

**KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKA OBRADA
ARHEOLOŠKIH METALNIH PREDMETA
DIPLOMSKI RAD**

Mentor: doc. dr. sc. Domagoj Šatović

Komentor: Damir Doračić, konzervator-restaurator savjetnik

Zagreb, rujan 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu Akademija likovnih umjetnosti
Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina
Diplomski rad

Smjer: kiparstvo

Područje: konzerviranje i restauriranje umjetnina
Polje: konzerviranje i restauriranje metala
Naziv diplomskog rada: Konzervatorsko-restauratorska obrada arheoloških metalnih predmeta
Title of thesis: Conservation-restoration treatment of archaeological metal objects

Student: Robert Erdelji
Matični broj kandidata: 0381137370 **Broj indeksa:** 3773/R-K

Mentori: doc. dr. sc. Domagoj Šatović
Komentor: Damir Doračić, konzervator-restaurator savjetnik
Broj stranica: 74
Broj fotografija: 64
Broj tablica: 1
Broj grafičkih priloga: 2
Ključne riječi: arheološki metal, željezo, bakrene slitine, lateni, aktivna stabilizacija
Keywords: archaeological metal, iron, copper alloys, la tene, active stabilization
Datum obrane: 19. Rujan. 2023.
Povjerenstvo: prof, dr.sc. Vladan Desnica, predsjednik, doc.art. Ana Božičević, doc.art. Barbara Horvat Kavazović; doc. dr.art. Ida Blažičko, zamjenski član

Rad je pohranjen u arhivu Akademije likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu, Ilica 85, i na OKIRU, Zamenhofova 14, u Zagrebu

SAŽETAK

Diplomski rad temelji se na istraživanju konzerviranja i restauriranja arheoloških metalnih predmeta, s posebnim naglaskom na predmete od željeza i bakrenih slitina. Istraživanje je usmjereno na procese propadanja metala nakon izlaganja tlu i nakon iskapanja, kao i na detaljne postupke konzervacije i restauracije kroz različite faze. Teorijski dio podijeljen je na općenite aspekte i specifične smjernice za željezo, bakar i njihove slitine. Istaknut je značaj osnovnih uzročnika korozije poput raznih kemijskih i fizičkih čimbenika, prisutnosti vlage, zraka, pH vrijednosti, mikroorganizama i soli te navedena osnovna teorijska načela i mehanizmi korozijskih procesa. Navedene su i različite istraživačke tehnike, uključujući neinvazivne i invazivne metode te instrumentalne analize, s ciljem determinacije izvornih materijala i korozijskih produkta te otkrivanja izvorne površine predmeta.

Naglasak je stavljen na pojam izvorne površine kao najvrednijeg sloja koji sadrži najbogatije informacije o predmetu. Također su istraženi pseudomorfni ostaci ponekad prisutni na arheološkim metalnim predmetima, što dodatno doprinosi razumijevanju procesa očuvanja i restauracije s ciljem produljenja njihove dugovječnosti i zaštite povijesne važnosti.

Praktični dio detaljno obrađuje dva željezna predmeta i više objekata izrađenih od bakrenih slitina. Željezni predmeti potječu iz istog groba i pripadaju latenskoj kulturi. Unatoč tome što su pokopani pod istim uvjetima, pristup konzervaciji i restauraciji nije bio u potpunosti isti. Predmeti od bakrenih slitina potječu iz paljevinskog groba iz rimskog perioda te se ističe njihova bolja očuvanost zahvaljujući većoj otpornosti bakra na koroziju. Različiti postupci konzervacije i restauracije, često primjenjivani na arheološkim predmetima od željeza i bakrenih slitina, ilustrirani su ovim praktičnim primjerima.

Ključne riječi: arheološki metal, željezo, bakrene slitine, korozija, konzervacija-restauracija

SUMMARY

This thesis is based on the research of conserving and restoring archaeological metal objects, with a special emphasis on items made of iron and copper alloys. The research is directed towards understanding the deterioration processes of metals after exposure to soil and post-excavation, as well as detailed procedures for conservation and restoration through various stages. The theoretical section is divided into general aspects and specific guidelines for iron, copper, and their alloys. The significance of primary corrosion factors such as various chemical and physical factors, the presence of moisture, air, pH value, microorganisms, and salts is highlighted, along with fundamental theoretical principles and mechanisms of corrosion processes. Various research techniques, including non-invasive and invasive methods, as well as instrumental analyses, are mentioned with the aim of determining the original materials and corrosion products and uncovering the original surface of the objects.

The focus is placed on the concept of the original surface as the most valuable layer containing the richest information about the object. Pseudomorphic residues, sometimes present on archaeological metal objects, are also explored, further contributing to the understanding of preservation and restoration processes with the goal of extending their longevity and protecting their historical significance.

The practical section thoroughly examines two iron objects and multiple objects made from copper alloys. The iron objects originate from the same grave and belong to the La tene culture. Despite being buried under the same conditions, the approach to conservation and restoration was not entirely the same. Objects made from copper alloys come from a cremation grave from the Roman period, and their better preservation is highlighted due to copper's higher resistance to corrosion. Different conservation and restoration procedures, often applied to archaeological objects made of iron and copper alloys, are illustrated through these practical examples.

Keywords: archaeological metal, iron, copper alloys, corrosion, conservation-restoration

SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	II
SAŽETAK.....	III
SUMMARY	IV
SADRŽAJ	V
1. UVOD	1
1.1. Uzročnici propadanja metalnih predmeta.....	1
1.2. Uzročnici dugoročnog propadanja predmeta nakon iskapanja.....	3
1.3. Osnovni procesi konzervacije.....	3
1.4. Istraživačke tehnike i otkrivanje izvorne površine	4
1.4.1. Neinvazivne metode istraživanja	4
1.4.2. Invazivne metode istraživanja.....	5
2. KOROZIJA	6
2.1. Oksidacija i redukcija	6
2.2. Vrste korozije	7
2.2.1. Galvanski članak	8
2.2.2. Lokalna korozija.....	8
2.3. Izvorna površina	8
2.4. Pseudomorfn materijali	9
2.5. Kompozitni materijali.....	10
2.6. Stabilizacija	11
2.6.1. Pasivna stabilizacija	12
3. ŽELJEZO	13
3.1. Vrste željeza	14
3.2. Korozija željeza	15
3.2.1. Korozijski produkti i izvorna površina.....	15
3.2.2. Korozijski procesi željeza dok je predmet pod zemljom.....	16
3.2.3. Korozija željeza nakon vađenja iz arheološkog konteksta	17
3.3. Aktivna stabilizacija željeznih predmeta	19
3.3.1. Alkalna natrij-sulfitna metoda.....	20
3.4. Radovi na umbu štita i maču u koricama	23

3.4.1.	Arheološki kontekst.....	23
3.4.2.	Umbo štita - opis zatečenog stanja i preliminarna istraživanja	23
3.4.3.	Umbo štita – konzervatorsko – restauratorska obrada	25
3.4.4.	Mač u koricama - opis zatečenog stanja i preliminarna istraživanja.....	31
3.4.5.	Mač u koricama - stabilizacija	32
3.4.6.	Mač u koricama - konzervatorsko – restauratorska obrada.....	34
3.4.7.	Preventivne mjere zaštite	38
4.	BAKAR I NJEGOVE SLITINE	39
4.1.	Vrste bakrenih slitina.....	40
4.2.	Korozija bakrenih slitina	41
4.2.1.	Korozijski produkti i izvorna površina.....	42
4.2.2.	Korozijski procesi pod zemljom	44
4.2.3.	Korozijski procesi nakon iskapanja.....	46
4.3.	Radovi na predmetima iz rimskog paljevinskog groba	48
4.3.1.	Opis zatečenog stanja i preliminarna istraživanja	48
4.3.2.	Konzervatorsko–restauratorska obrada	49
4.3.3.	Stabilizacija	61
4.3.4.	Preventivne mjere zaštite	63
5.	ZAKLJUČAK.....	64
6.	POPIS LITERATURE	65
6.1.	Popis korištenih knjiga i znanstvenih članaka	65
6.2.	Popis korištenih mrežnih stranica.....	65
7.	ŽIVOTOPIS.....	66
8.	IZJAVA O AUTORSTVU	67
9.	PRILOZI.....	68
9.1.	Fotografska dokumentacija.....	68
9.2.1.	Popis fotografija.....	69
9.3.	Grafički prilozi	73
9.3.1.	Popis grafičkih priloga.....	73
10.	ZAHVALA.....	74

1. UVOD

Tema ovog diplomskog rada je konzerviranje i restauriranje arheološkog metala. U ovome radu to se konkretno odnosi na arheološke predmete od željeza te bakrenih slitina. Opisani su procesi propadanja nakon što su predmeti završili pod zemljom te nakon iskapanja. Također, za pojedine predmete opisani su procesi konzerviranja i restauriranja koji slijede kako bi se objekti zaštitili od daljnjeg propadanja te doveli u reprezentativni izgled radi daljnjeg istraživanja ili izlaganja. U praktičnom dijelu rada obrađena su dva željezna predmeta iz mlađeg željeznog doba te više predmeta od bakrenih slitina iz rimskog perioda.

1.1. Uzročnici propadanja metalnih predmeta

Propadanje predmeta ovisi u njihovom sastavu i okolini u kojoj se nalaze, bilo to prije ili nakon iskapanja. Može se podijeliti na kemijsko i fizičko. Prvo je značajnije za metale jer tu spada korozija koja ima više uzročnika, dok do fizičkog propadanja dolazi uslijed sekundarnog procesa unutarnjeg naprezanja uslijed korozije. Korozija je neizostavan proces, a potaknuta je čimbenicima kao što su: voda, zrak, pH vrijednost okoline, redoks potencijal, anioni soli, mikroorganizmi.

Voda u kontaktu s metalima omogućuje stvaranje otopina iona čineći elektrolite. To omogućuje kretanje električno nabijenih čestica uzrokujući elektrokemijsku koroziju. Također, izvor je vodikovih iona zaduženih za formiranje kiselina na predmetu. Kisik djeluje kao oksidans tvoreći okside metala, ali potreban je i za nastajanje drugih korozijskih produkata. Može reagirati u plinovitom stanju ili otopljen u vodi, a njegova prisutnost ovisi o poroznosti tla. Stoga je u glinenim i močvarnim tlima u manjoj ili nikakvoj koncentraciji. pH vrijednost je mjera kiselosti odnosno koncentracije prisutnih H^+ iona. Kiselost tla može varirati ovisno o sastavu. Kada u zemlji postoje karbonatne stijene one se otapaju te tlo postaje lužnato ($pH > 7$). Zakiseliti tlo mogu i razni mikroorganizmi prilikom razlaganja organskih tvari, međutim ekstremne pH vrijednosti tla su rijetke. Prekisela tla dovode do otapanja metalnih spojeva poput željeznog oksida.

Elektrokemijske reakcije rezultat su ne samo kemijskih reaktivnih tvari već i električnih naboja. Za odvijanje tih reakcija bitan je elektrodni potencijal koji se određuje naspram elektrode poznatog potencijala kao što je vodikova elektroda. Označava mjeru

oksidirajuće ili reducirajuće snage (Eh).¹ Redoks potencijal² određuje oksidacijske ili redukcijske reakcije. Odnosno označava količinu naboja koje predmet daje zemlji, a ukupna redoks potencijalna vrijednost (E_H) mjeri se u milivoltima. Prema tome se tla može podijeliti na: oksidirajuća (od +700 do + 400 milivolta), umjereno reducirajuća (+400 do +100), reducirajuća (+100 do – 100) i iznimno reducirajuća tla (-100 do -300). Tako primjerice pri redoks potencijalu manjem od 200 milivolti nastaje stabilni crni željezov (II) oksid, dok pri broju većem od 200 nastaje crveno-smeđi željezov (III) oksid.³

Soli nastaju spajanjem kiselina i lužina, a kada su otopljene razdvajaju se u ione, npr. natrijev klorid u Na⁺ i Cl⁻. Metali čine pozitivno nabijene ione (katione) dok nemetali čine negativno nabijene ione (anione). Česti izvor tako otopljenih iona su stijene isprane vodom. Soli se razlikuju i prema topivosti u vodi, a neke zbog svoje neznatne topivosti u vodi se nazivaju netopivima (npr. silikati, oksidi, sulfidi, ...). S obzirom da metalni predmeti prilikom korozije otpuštaju katione, na sebe privlače otopljene anione iz soli. Međutim, nemaju svi anioni jednako štetan utjecaj, a za željezo i broncu najopasniji su kloridi. Ponekad soli mogu biti korisne za očuvanje organskih materijala jer je razvoj mikroorganizama inhibiran visokom koncentracijom soli. Najbolji primjer su ioni bakra, koji izrazitom toksičnošću za mikroorganizme zaustavljaju propadanje, a potom i mineraliziraju organske ostatke.⁴



Slika 1. detalj tragova kože na pinceti, snimio: R. Erdelji, 2022.

¹ Scott, D. A. (2002.) Copper and bronze in art, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, str. 32

² Redoks potencijal (red[ukcija] + oks[idacija] + potencijal) je mjera sposobnosti neke tvari u otopini da prima ili otpušta elektrone. Jako reducirajuća tvar koja lako otpušta elektrone ima visok negativni redoks-potencijal, a jako oksidirajuća tvar koja lako prima elektrone ima visok pozitivni redoks-potencijal. Svi metali s redoks potencijalom nižim od vodika lako korodiraju.

³ Cronyn, J. M. (1990.) The elements of archaeological conservation, London-New York, Routledge, str. 21.

⁴ Ibid, str. 27.

Mikroorganizmi također mogu uzrokovati koroziju metala. Ova vrsta uzročnika odnosi se na anaerobne sulfat-reducirajuće bakterije. One potrebnu energiju za život proizvode reducirajući sulfate u sulfite izlučujući organske kiseline. Može ih se očekivati u tlima bez kisika poput močvarnih, a njihova prisutnost može se ustanoviti prema smradu pokvarenih jaja (vodikov sulfid), te formiranju metalnih sulfida u vidu crnih nakupina.⁵

1.2. Uzročnici dugoročnog propadanja predmeta nakon iskapanja

Propadanje predmeta nastavlja se i nakon iskopa iz zemlje i to najčešće ubrzano. Stoga je bitno razumjeti aspekte mikroklimatskih uvjeta i na koji način destruktivno utječu na predmet kako bi se moglo intervenirati te usporiti propadanje.

Voda se nakon iskapanja kao „štetnik“ promatra uglavnom u obliku vlage. Kao i u ostalim područjima konzervacije i restauracije najvažnija je relativna vlaga ⁶(RV). Osim na same objekte može utjecati i na pakiranja u kojima se oni pohranjuju. Osim vode u obliku vlage postoji opasnosti i od poplava u objektima gdje se predmeti pohranjuju.

Dok su pod zemljom, okolišna temperatura je uglavnom niža od one nakon iskapanja te je manje ili više konstantna. Temperatura na metal može utjecati na dva načina. S obzirom da temperatura utječe na RV, zrak sa visokom RV u doticaju sa hladnom površinom metala omogućit će kondenzaciju na površini metala. Osim toga, povišena temperatura katalizira odvijanje korozijskih procesa. Stoga se za čuvanje preporučuje niža i konstantna temperatura.⁷

Čestični i plinoviti polutanti su uglavnom čestice različitih soli u zraku, poput natrijevog klorida, ili oksida sagorjelih tvari, poput sumpornog dioksida koji sa vlagom čini sulfitnu kiselinu, a koji se talože i reagiraju s površinom.

1.3. Osnovni procesi konzervacije

Moglo bi se reći da se konzervacija arheoloških predmeta sastoji od četiri faze; pripreme prije iskapanja, in-situ konzervacije na terenu, laboratorijske te dugoročne preventivne konzervacije. S obzirom da je praktični dio ovoga rada zahvatio samo konzervatorsko-restauratorske postupke u posljednje dvije faze, laboratorijsku i dugoročnu preventivnu konzervaciju, teorijski dio neće zahvaćati prve dvije faze.

⁵ Ibid, str. 17.

⁶ relativna vlažnost - fizikalna veličina za iskazivanje udjela vodene pare u zraku. Izražava se omjerom apsolutne vlažnosti i maksimalno moguće apsolutne vlažnosti pri istom tlaku i temperaturi.

⁷ Ibid, str. 36.

Na dopremljenim predmetima sa iskopa započinje se sa dokumentiranjem zatečenog stanja te potom istražnim čišćenjem pomoću mikroskopa i mehaničkih alata kako bi se uklonila prljavština i vanjski slojevi korozijskih produkata. Ovaj postupak otkriva osnovne informacije o materijalu, izvornoj površini te vrsti i stanju predmeta. Konzervacija odnosno očuvanje materijala se postiže pasivno, kontrolom mikroklimatskih uvjeta i pravilnim pakiranjem ili nekim od procesa aktivne stabilizacije. Postupak restauracija zahvaća cjelovito čišćenje predmeta do izvorne površine, impregnaciju i manje rekonstrukcije te nanošenje zaštitnih premaza.

Preventivni aspekt konzervacije se odnosi prvenstveno na održavanje stabilnosti obrađenih predmeta praćenjem i kontroliranjem mikroklimatskih uvjeta u prostorima u kojima su predmeti izloženi ili pohranjeni. Stanje svih predmeta, bez obzira na njihovu trenutnu stabilnost, mora se redovito pratiti te reagirati na prve znakove degradacije.

1.4. Istraživačke tehnike i otkrivanje izvorne površine

S obzirom da su arheološki metalni predmeti zbog korozije često neprepoznatljivi, istražno čišćenje te konzervatorsko-restauratorska istraživanja su potrebna ne samo da se utvrdi o kakvom predmetu se radi već i kako bi se razradio plan radova. Važno je osim samog predmeta promatrati i moguće prilijepljene druge materijale na njemu te poznavati povijesne tehnike izrade kako bi ga lakše identificirali.

1.4.1. Neinvazivne metode istraživanja

Ovdje spadaju vizualni pregledi, radiografija, te neke kemijske analize koje ne zahtijevaju uzimanje uzoraka. Vizualni pregled pod povećanjem na vidljivom svjetlu pomaže u razjašnjavanju i određivanju slojeva zemlje od sekundarnih korozijskih produkata, kao i utvrđivanje je li objekt dovoljno čvrst za primjenu invazivnih istraživačkih metoda. Radiografija s obzirom na gustoću korozijskih naslaga i produkata omogućuje otkrivanje oblika predmeta skrivenog pod naslagama korozije i to bez invazivnog čišćenja. Omogućuje i otkrivanje tragova obrade, raznih ukrasa, pozicije spojeva i kovačkih varova unutar metala nastalih kovanjem. Ovdje pripadaju i neke kemijske analize koje ne zahtijevaju uzimanje uzoraka, poput spektroskopije fluorescentnih x-zraka za utvrđivanje kvalitativnog sastava legura ili platiniranih dijelova predmeta.⁸

⁸ Ibid, str. 63.

1.4.2. Invazivne metode istraživanja

Istražno čišćenje je proces iz kojega saznajemo najviše informacija bitnih za daljnju konzervatorsko-restauratorsku obradu, međutim interventan je i nereverzibilan stoga mu treba pristupati oprezno. Cilj je otkrivanje izvorne površine metala, ali uz konstantno proučavanje korozivskih slojeva kako se ne bi uklonili i neki organski mineralizirani dijelovi predmeta. Ovdje spadaju i analitička istraživanja za koje je potrebno uzeti uzorak predmeta. Po mogućnosti uzimaju se sa suptilnih mjesta koja neće narušiti strukturalnu ili estetsku cjelovitost, a kasnije je ta mjesta moguće popuniti i retuširati, mikrokristalnim voskom te akrilnim ili epoksidnim smolama s dodatkom pigmenata. Metode poput primjerice skenirajuće elektronske mikroskopije s energijski disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS), metalografije, rendgenske difrakcijske analize (XRD), infracrvene spektroskopije s Fourirovom transformacijom (FT-IR) spadaju u ovu kategoriju istraživanja.

Mehaničko čišćenje

Najpreciznije i najkontroliranije je mehaničko čišćenje pod povećanjem. U tu svrhu koriste se brojni alati, a najčešće su to: mikropjeskarnik, mikromotor, strugači, igle, skalpeli, metalne ili plastične sonde itd. No treba napomenuti da struganjem metala o metal postoji mogućnost od ostavljanja traga, tankog sloja metala na površini drugog. Zbog mogućnosti velike kontrole (tlak, promjer mlaza, vrsta, granulacija i količina abraziva) te minimalnom prenošenju vibracija, mikropjeskarnici su odličan izbor za mehaničko čišćenje. Kod izbora abraziva važno je obratiti pozornost na tvrdoću, stoga se za bakrene slitine koriste staklene perle, a za željezo korund. Iako je kontrola postupka velika može se dogoditi da se na mjestima predmet prečisti do metalne jezgre, tada je potrebno ta mjesta adekvatno zaštititi te ovisno o potrebi retuširati.



Slika 2. Cjelina željezne alatke prije i nakon nanošenja tanina na prečišćene dijelove s ciljem površinske zaštite i postizanja estetske cjelovitosti predmeta, snimio: R. Erdelji, 2022.

Kemijsko čišćenje

Za bakrene slitine i željezo kemijsko čišćenje nije preporučljiva metoda jer agresivne kemikalije poput kiselina nisu selektivne za vrstu korozivskih produkata te se ostaci zadržavaju u poroznoj površini. Međutim kada je riječ o omekšavanju i uklanjanju većih i tvrdih komada zemlje moguće je koristiti čisti etanol ili mješavinu destilirane vode i etanola.

2. KOROZIJA

Korozija se u pravilu sastoji od 2 procesa, oksidacije i redukcije. Može se reći da svi korodirajući metali tvore bateriju s pozitivnim (anoda) i negativnim polom (katoda). Proces korozije traje dokle god se elektroni otpuštaju na anodi i primaju na katodi.

2.1. Oksidacija i redukcija

Oksidacija i redukcija (prema oksidi; lat. *reductio*: vraćanje natrag), kemijske reakcije pri kojima tvar što se oksidira otpušta elektrone, a tvar koja se reducira prima elektrone. Prvotno se oksidacijom nazivalo spajanje nekog elementa s kisikom (npr. hrđanje željeza,

izgaranje ugljena), a redukcijom oduzimanje kisika (npr. pri dobivanju metala iz njihovih oksida)... Danas se u kemijskom smislu oksidacijom naziva otpuštanje, a redukcijom primanje negativnog električnog naboja, što se ostvaruje prijelazom valentnih elektrona s atoma, iona ili molekule jedne tvari (oksidacija) na atom, ion ili molekulu druge tvari (redukcija), bilo izravno, bilo na elektrodama galvanskog članka ili elektrolitske ćelije. Prema tome, kisik i vodik ne moraju uopće biti sudionici tih reakcija. Kako u prirodi nema slobodnih elektrona, te su dvije reakcije nužno povezane i uvijek se zbivaju istodobno...“⁹

2.2. Vrste korozije

Osnovna podjela korozije prema mehanizmu nastanka je na kemijsku i elektrokemijsku, a može se podijeliti i prema korozivnom mediju u kojem se nalazi materijal, izgledu i mjestu razaranja metala.

Kemijska korozija nastaje u neelektrolitima, a u nju najčešće spada oksidacija metala s kisikom kod izlaganja suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve. Proizvod je takve korozije oksid, koji tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja. Elektrokemijska korozija nastaje kada je metal izložen elektrolitu kao rezultat elektrokemijskih reakcija između metala, elektrolita i okoline. U elektrokemijskoj koroziji dolazi do anodne oksidacije, gdje metal oksidira i otpušta ione metala u elektrolit. Istovremeno, na katodi se odvija redukcija, gdje se oksidansi iz okoline smanjuju uzimanjem elektrona. Elektroni putuju s anode prema katodi kroz elektrolit, stvarajući elektrokemijski krug. Katoda može biti metalna ili nemetalna površina.

Prema obliku i mjestu razaranja metala korozija se dijeli na; opću koroziju koja zahvaća cijelu površinu materijala, lokalnu tj. žarišnu koja napada samo neke dijelove površine, u nju spadaju pjegasta, jamasta i igličasta, interkristalna koja prodire u materijal uzduž granica između zrna, te selektivna koja napada samo jednu komponentu legure. Također postoje i korozijske pojave nastale: biološkim, mehaničkim ili drugim naravima. Tu spada za željezo bitna mikrobna korozija, koja se primjerice odvija uz djelovanje sumpornih bakterija u tlima bez prisustva kisika.¹⁰

No korozija se neće nužno događati samo na mjestu gdje je željezo u doticaju sa kisikom i vodom već i u unutrašnjosti metala ukoliko je barem jedan dio predmeta u doticaju s kisikom i vodom. Npr. željezni čavao može korodirati u unutrašnjosti jer mu je glava izložena vodi i

⁹ <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=44939>, pristupljeno: 24.5.2023.

¹⁰ <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=33255>, pristupljeno: 25.5.2023.

zraku.¹¹ Razumijevanje faktora i mehanizama koji doprinose pojedinim vrstama korozije ključno je za očuvanje i dugotrajnost metalnih materijala.

2.2.1. Galvanski članak

Kod elektrokemijske korozije kada su anoda i katoda od različitih metala, nastaje galvanski članak. U tom slučaju jedan od metala (anoda) ubrzano korodira dok je drugi zaštićen. Funkcionira na principu da svi metali imaju određeni korozijski potencijal (E_{corr}) koji je mjerljiv u milivoltima. E_{corr} jednak je elektronima otpuštenim kada se mala količina metala ionizira.

U slučaju predmeta koji se sastoji od dvije vrste metala, npr. mjedena kopča sa željeznom iglom, manje plemenit metal, u ovom slučaju željezo će otpustiti elektrone plemenitijem metalu, u ovom slučaju bakru u mjedi. To će rezultirati ubrzanom korozijom i oksidacijom željeza te redukcijom bakra.¹² Do galvanskog članka može doći i unutar legure koja sadrži dva ili više metala. Tada se radi o selektivnoj koroziji, primjerice kod bakrenih slitina u procesu poznatijem kao oplemenjivanje površine. To se odnosi na korozijsko trošenje manje plemenitih metala iz legure, a samim time i koncentracijom plemenitijih metala na površini što rezultira gubljenjem strukturnog integriteta. Primjerice bakar je često plemenitiji metal u odnosu na druge metale prisutne u leguri poput kositra i olova.

2.2.2. Lokalna korozija

Kada je riječ o lokalnoj koroziji posebno se ističe rak bronce i korozija u zazoru. Rak bronce je specifičan oblik žarišne korozije koji se javlja na površini brončanih materijala. Ova vrsta korozije karakterizira lokalizirano trošenje metala, koje se manifestira kao male jame na površini. U slučaju korozije u zazoru, nejednaka koncentracija kisika uzrokuje stvaranje malih jama (*pitting*) na površini metala.

2.3. Izvorna površina

Korozijski slojevi na predmetu mogu se podijeliti u dvije bitne kategorije za restauraciju arheološkog metala; izvornu površinu odnosno gusti korozijski sloj i sekundarni porozniji sloj koji prekriva izvornu površinu.¹³

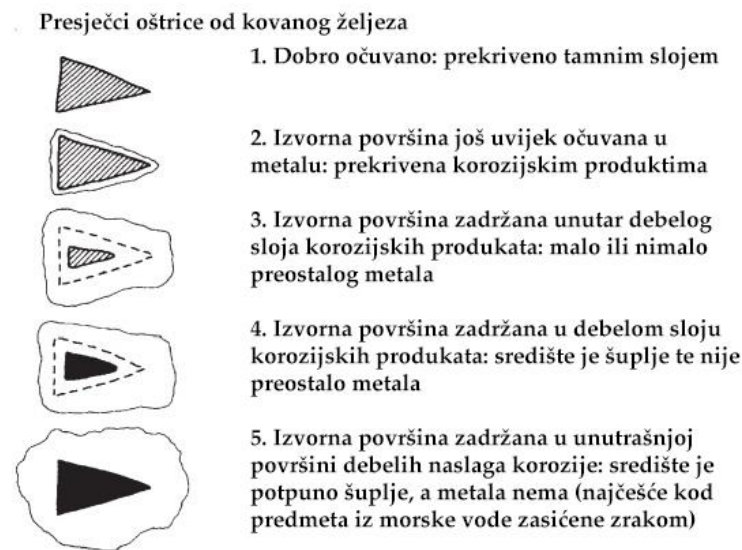
¹¹ Rodgers, B. A. (2004) *The Archaeologist's Manual for Conservation - A Guide to Non-toxic, Minimal Intervention*, New York, Kluwer Academic Publishers, str. 76.

¹² Ibid.

¹³ Watkinson, D. (2010.) *Measuring effectiveness of washing methods for corrosion control of archaeological iron: problems and challenges*, Institute of materials, minerals and mining, Cardiff, str. 400.

Izvorna površina odnosi se na razinu površine prisutne na predmetu neposredno prije početka njegovog propadanja. Nastaje inicijalnom korozijom na površini predmeta i širi se prema središtu jezgre. Izgledom je diskretna, tanka, ali prepoznatljiva granica između korozijskih produkata nastalih na predmetu i onih nastalih unutar metalne jezgre prilikom migracije metalnih iona.

Sekundarni ili degradirani sloj nastaje zbog migrirajućih iona metala koji stvaraju mineralizirane naslage oko predmeta. Nastali korozijski produkti su najčešće oksidi te karbonati koji imaju znatno veći volumen, a naslage često sadrže zrnca pijeska i šljunka.



Slika 3. Položaj izvorne površine u različitim stupnjevima korozije, izvor: Cronyn, J. M. (1990.) The elements of archaeological conservation, London-New York, Routledge, str. 182.

2.4. Pseudomorfni materijali

Kada se na metalnim predmetima nađu ostaci organskih materijala najčešće se ne radi o izvornom materijalu već o pseudomorfim zamjenama, odnosno mineraliziranim ostacima tih organskih materijala.¹⁴

Primjerice na čavlima moguće je naći mineralizirane ostatke drva, a na nekim ukrasnim predmetima ostatke tkanine ili kože. S obzirom da su organski ostaci ponekad bitni za interpretaciju predmeta mineralizirane ostatke je poželjno očuvati u što cjelovitijem stanju. Iako se radi o mineraliziranim ostacima veće čvrstoće nego izvorna tvar postupati je potrebno pažljivo. Stoga je često tijekom čišćenja predmeta odnosno otkrivanja izvorne površine, ta

¹⁴ Cronyn, J. M. Op. cit, str. 28.

područja potrebno posebno zaštititi. i to prvo otopinom Paraloida B72 u acetonu , a potom i mekanim zubarskim silikonom koji se po završetku radova ukloni.

Kod bakra i bakrenih slitina pseudomorfi češći su nego na željeznim predmetima, a zbog toksičnosti bakra ponekad su sačuvana i prava vlakna koja je u potpunosti moguće determinirati. Tkanina, primjerice, može biti očuvana u pozitivu ili negativu. Kod pozitiva ioni se upijaju u vlakna organskih materijala, čine cjelinu s organskom matricom te privlače dodatne Cu^{2+} ione. Tako korozijski produkti postepeno mijenjaju vlakna kako se ona raspadaju, čineći pseudomorfnu kopiju organskog materijala. Negativi, odnosno kalupi, nastaju kod većih koncentracija bakrenih iona, tada se korozijski produkti talože na površini organskih vlakana, koja potom degradiraju i ostaje šupljina obavijena korozijskom koricom.¹⁵



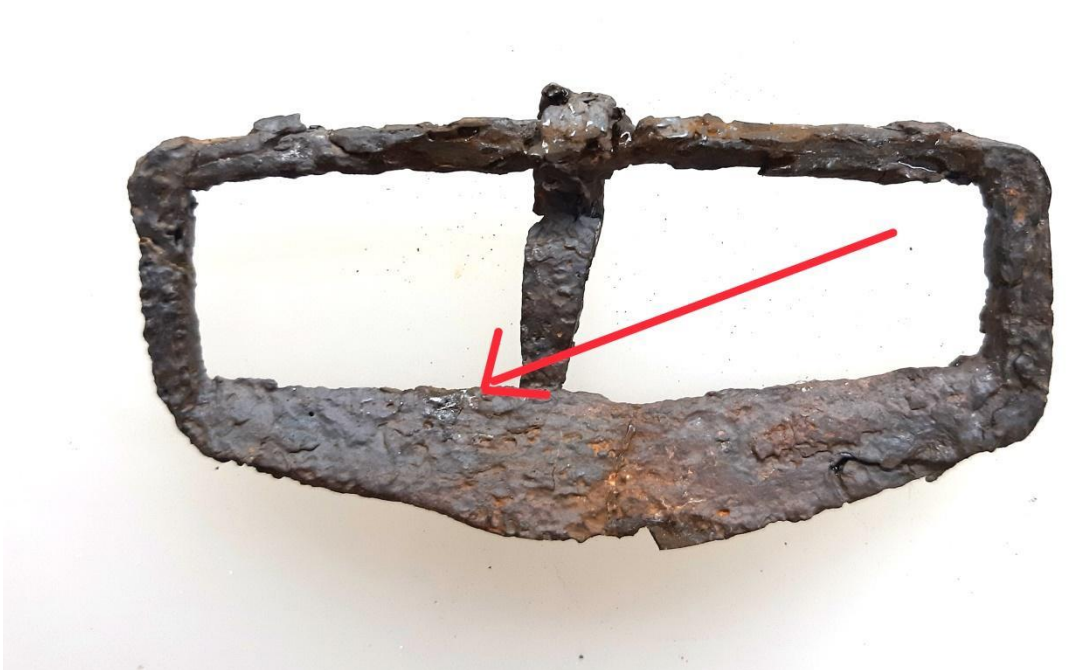
Slika 4. Detalj mineraliziranog drva u glavi motike, snimio: R. Erdelji 2022.

2.5. Kompozitni materijali

U konzerviranju arheološkog metala pojam kompozitnih materijala odnosi se na predmete koji sadrže dvije ili više vrsta metala, to se može odnositi na jednostavno pričvršćivanje poput bakrene kopče sa željeznom iglom ili platiranih predmeta gdje je jedan metal (neplemenitiji) presvučen tankim slojem drugog (plemenitijeg) metala. Tipičan primjer takvog platiranja je kositrenje željeznih predmeta (vidi sliku 5) s ciljem površinske zaštite i

¹⁵ Scott, D. A. Op. cit, str. 72.-74.

očuvanja „srebrnastog“ sjaja. Često su ostaci takvih slojeva sačuvani u tragovima ili ih je teško razlučiti po boji; kositar i željezna jezgra ispod izvorne površine vrlo su slične boje stoga je lako prečistiti takva predmete. Ukoliko kompozitni predmeti sadrže željezo, obično nije moguće provesti alkalno sulfitnu stabilizaciju zbog opasnosti od oštećenja drugih metala. U tim slučajevima potrebna je striktnija pasivna stabilizacija, a predmete ukoliko imaju metalnu jezgru je potrebno redovito provjeravati jer i dalje postoji opasnost od elektrokemijske korozije.



Slika 5. Tragovi kositra na željeznoj kopči, snimio: R. Erdelji 2022.

2.6. Stabilizacija

Svi metalni predmeti nakon iskopa izloženi su povećanoj količini kisika, nestabilnoj vlazi, a često su i kontaminirani solima iz zemlje. Gotovo je sigurno da će u novonastalim uvjetima doći do elektrokemijske korozije i ubrzane degradacije artefakta. Dakle, primarni posao konzervacije metalnih predmeta jest stabilizacija nakon iskapanja, odnosno eliminacija barem jednog od tri uzročnika elektrokemijske korozije. Stabilizacija se može izvesti na pasivan ili aktivan način.

Pasivna stabilizacija podrazumijeva održavanje prva dva od tri glavna uzročnika korozije, vlage i kisika u razinama prihvatljivima za očuvanje predmeta uz obavezan monitoring. Ukoliko je pravilno proveden, ovaj pristup je manje invazivan za predmet i preferira se kao

metoda stabilizacije. S druge strane, aktivna stabilizacija uključuje neutralizaciju ili izlučivanje soli izlaganjem metalnog predmeta određenoj aktivnoj tvari ili uvjetima s ciljem usporavanja ili zaustavljanja korozijskih procesa. Ovisno o metodi, aktivna stabilizacija može rezultirati kemijskim, mikrostrukturnim ili fizičkim promjenama na razini materijala. Iako se pasivna stabilizacija u određenoj mjeri može jednako primijeniti za predmete od željeza i one od bakrenih slitina, aktivna stabilizacija razlikuje se ne samo različitom tehnikom već i različitim pristupom stoga je detaljnije objašnjena u odlomcima 3.3. i 4.3.3.

2.6.1. Pasivna stabilizacija

Pasivna stabilizacija znači kontrolu okolišnih uvjeta, što je moguće postići na dva načina. Prvi način pasivne stabilizacije smanjuje utjecaj vode odnosno vlage. Najčešće se radi o dehidraciji koja obuhvaća sušenje predmeta, kao i okruženja u kojem se nalazi. Korozijski produkti često sadrže soli koje imaju higroskopska svojstva. Međutim, kada relativna vlažnost zraka padne ispod 20%, smatra se da su objekti stabilni i sigurni.¹⁶ U priručnim spremnicima za smanjivanje relativne vlažnosti može se koristiti silica gel u kombinaciji s papirnatim indikatorima koji pokazuju vlagu iznad 20%. U skladišnim prostorima ili vitrinama muzeja, za tu svrhu se mogu koristiti odvlaživači. Kod predmeta od bakrenih slitina, kako bi se smanjila mogućnost raka bronce, isušivanje je najbolje provesti pomoću silikagela u roku od 48 sati nakon iskapanja.¹⁷ Prilikom isušivanja postoji opasnost od smanjenja volumena korozivnih produkata, što može rezultirati njihovim pucanjem i razlistavanjem. Osim sušenjem, kako bi se smanjio utjecaj vode na koroziju, moguće je potopiti predmet u drugo otapalo ili ga zamrznuti. Međutim, treba imati na umu da kod zamrzavanja također postoji opasnost od promjene volumena te ispucavanja i razlistavanja.

Drugi način pasivne stabilizacije se usredotočuje na uklanjanje kisika. Apsolutni vakuum je teško postići pa se najčešće u tu svrhu u hermetički zatvorenu posudu dodaje inertni plin poput dušika.¹⁸

Važan čimbenik za pasivnu stabilizaciju je temperatura. S obzirom da se pri nižim temperaturama sporije odvijaju korozijski procesi savjetuje se održavati konstantu između 15 i 23 °C.

¹⁶ Cronyn, J. M. Op. cit, str. 196.

¹⁷ Ibid, str. 227.

¹⁸ Ibid, str.196.-197.

3. ŽELJEZO



Slika 6. Detalj očišćenog željeznog lima na pola, snimio: R. Erdelji 2022.

„Za razliku od mnogih drugih metala željezo se u prirodi ne pojavljuje u čistom obliku. Najčešće se nalazi kao mineralizirani oksid, pri čemu su najobilniji hematit i magnetit.“

Svi predmeti od željeza imaju tendenciju da se vrate u stabilniji oblik putem procesa koji se naziva korozija. U ranijoj povijesti, željezo se proizvodilo u tri vrste: sirovo, lijevano i kovano željezo, koje se razlikuju po udjelu ugljika i namjeni. U arheološkim predmetima, legura željeza i ugljika, poznata kao čelik, rijetko se nalazi, uglavnom u oštricama sječiva ili oprugama. Razlog tome je masovna proizvodnja čelika tek sredinom 19. stoljeća.¹⁹

¹⁹ Rodgers, B. A. Op. cit, str. 71.

3.1. Vrste željeza

Sirovo željezo se dobiva taljenjem željezne rudače i redukcijom u peći. U peći se kombiniraju ruda, ugljen i vapnenac. Paljenjem ugljena nastaje ugljični monoksid koji reducira željeznu rudu, vežući kisik i pretvarajući je u metal. Kalcij iz vapnenca djeluje kao fluks ili katalizator koji snižava temperaturu tališta nečistoća iz rudače na temperaturu tališta željeza. Na taj način rastaljeno željezo i nečistoće se odvajaju, a potom se talože na dno peći. Sirovo željezo sadrži 3 do 6% ugljika, vrlo je lomljivo i nije prikladno za izradu alata. U arheološkim nalazištima crne je boje i rijetko se nalazi.

Lijeivano željezo je rafinirani oblik sirovog željeza s udjelom ugljika od 2 do 6%, ali i dalje je lomljivo i neobrađivo. Kao što samo ime sugerira, koristilo se za lijevanje predmeta poput tava, lonaca, topova itd. Ima vrlo visoku tvrdoću, ali je lomljivo zbog karakteristične mikrokristalne strukture. Također ima crnu boju. Tijekom korozije, željezo se gubi iz površinskog sloja, a ostaje mekana površina s grafitom.

Kovano željezo je najčišći oblik željeza dobiven od najkvalitetnijeg sirovog željeza. Nije krhko i moguće ga je oblikovati kovanjem, te sadrži manje od 0,2% ugljika. Arheološko željezo obično je smeđe ili tamno smeđe boje, a tekstura je često vlaknasta poput drvene površine zbog kovanja i korozije duž silikatne troske.²⁰

Čelik, koji je procesom masovne proizvodnje otkriven tek 1856. godine, rijetko se pojavljuje u arheološkim predmetima. Ponekad se nalazi kao vrh oštrica na noževima, mačevima ili pojedinim alatima u malim količinama, gdje je kovački zavaren za ostatak oružja. Tehnički je čvršći i lakši od običnog željeza, ali ima tendenciju brže korozije. Sadrži 0,5 do 3% ugljika.²¹

Deterioracija ovih vrsta željeza može biti vrlo različita na makroskopskoj i mikroskopskoj razini, stoga je važno pristupiti konzervaciji svakog predmeta sukladno njegovim specifičnim karakteristikama. Ovisno o vrsti željeza i uvjetima okoline, moguće su različite vrste korozije i propadanja materijala. Pristup konzervaciji trebao bi uzeti u obzir te specifičnosti kako bi se očuvala i zaštitila vrijednost i integritet arheoloških predmeta od željeza.

²⁰ Ibid, str. 72.

²¹ Ibid, str. 73.

3.2. Korozija željeza

Kada se govori o koroziji željeza najčešće se misli na hrđu, odnosno smjesu hidratiziranih željeznih oksida žuto-narančaste boje, međutim to je daleko kompliciraniji splet procesa i nastalih produkata.

„Željezo je najstabilnije u svojoj prirodnoj formi kao oksid. Ukoliko se taj oksid reducira i postane gotovo čisti metal, ono će korodirati kako bi se vratilo u svoje najstabilnije stanje; oksid.“²²

Dakle željezo je podložno koroziji, u slučaju arheoloških predmeta kako pod zemljom tako i nakon iskapanja. Korozija počinje gotovo istog trenutka kada predmet završi u tlu. Iako različita tla stvaraju različite uvjete za koroziju u većini slučajeva radi se o elektrokemijskoj koroziji uzrokovanoj solima u okolnom tlu, najčešće kloridima. Zahvaljujući različitim reakcijama nastaju i različiti slojevi od kojih neki poput izvorne površine sadrže vrijedne povijesne i metalurške podatke za daljnja istraživanja. U svrhu boljeg razumijevanja korozijskih slojeva potrebno je objasniti proces njihovog nastajanja.

3.2.1. Korozijski produkti i izvorna površina

Ono što hrđu čini kompleksnom su polimorfni oblici željeznih oksid-hidroksida. Željezni korozijski produkti kao i mnoge druge molekule imaju polimorfne oblike, a razlikuju se procesom nastanka, izgledom te svojstvima. Tako se u korozijskim slojevima najčešće mogu naći oksidi: magnetit (Fe_3O_4), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) te oksid-hidroksidi getit ($\alpha\text{-FeOOH}$), akagenit ($\beta\text{-FeOOH}$, Cl), lepidokrokrit ($\gamma\text{-FeOOH}$) i limonit ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Kada predmet završi u zemlji razvijaju se slojevi korozijskih produkata iznad metalne jezgre čineći mineralizirane korice različite gustoće i sastava. Istražnim čišćenjem ispod vanjskih voluminoznih slojeva crveno smeđih nijansi, najčešće se nalazi gusti korozijski sloj magnetita (Fe_3O_4), odnosno izvorna površina. On se formira u područjima bez kisika te sve tragove, ukrase i ostale podatke s metalne površine mineralizira. Na taj način očuvan je originalni oblik i tekstura. Taj korozijski sloj gušći je od sekundarnih slojeva koji ga prekrivaju i ne sadrži zrnca pijeska. Osim magnetita na željezu izvorna površina može biti očuvana i u sloju hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ukoliko je predmet prije ukopa bio izložen visokim temperaturama npr. požaru.

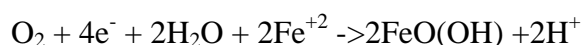
²² Ibid, str. 74.

Sekundarni ili izmijenjeni sloj na željeznim predmetima kompozitne su naslage od silikatnog pijeska i šljunka povezanih željeznim oksidima, oksid-hidroksidima i karbonatom (cementitom) nastao uslijed migracije Fe^+ iona prema zemlji. Najčešće se nalazi na kovanim predmetima, a često su predmeti neprepoznatljivi od debljine tih naslaga.²³

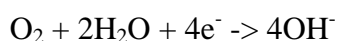
3.2.2. Korozijski procesi željeza dok je predmet pod zemljom

Dok se nalaze u zemlji kovani željezni predmeti privlače kloridne ione (Cl^-) na anodu odnosno metalnu površinu. Tamo služe kao protu ioni za izjednačavanje balansa sa željeznim ionima (Fe^+) nastalim uslijed oksidacije metala²⁴

Korozija željeza kao i ostalih metala sastoji se od 2 procesa, oksidacije i redukcije čineći bateriju s pozitivnim polom (anodom) i negativnim polom (katodom). Proces se može prikazati formulom gdje se na anodi događa jedan proces:



Odnosno, željezo u određenim okolnostima otpušta elektrone te postaje pozitivno nabijen ion. Kada se željezni ioni izlože zraku i vodi formiraju se željezni oksid-hidroksid (FeOOH) te ioni vodika (H^+) koji se potom vežu sa anionima nemetala i čine kiseline. U slučaju klora formira se klorovodična kiselina (HCl). Otpušteni elektroni prilikom oksidacije željeza negdje moraju otići te reagirati. To se događa na katodi:



Ti elektroni reduciraju kisik i vodu (oksidansi) čineći hidroksilne (OH^-) ione odnosno lužine.²⁵

Nastale kiseline otapaju karbonate iz tla oko predmeta. Tada se karbonati i željezni ioni mogu slobodno kretati dalje od predmeta u okolnu zemlju gdje je pH lužnatija. Viši pH omogućuje željeznim ionima i karbonatima da se talože u obliku željeznih oksid-hidroksida te željeznih karbonata. Taj talog stvara koricu oko predmeta koja u svoju strukturu cementira pijesak i šljunak iz okolne zemlje. Ta cementirana korica postaje katoda na kojoj se kisik i voda

²³ Watkinson, D. Rimmer, M. (2013.) Alkaline desalination techniques for archaeological iron, Cardiff university, str. 408, 409.

²⁴ Ibid, str. 408.

²⁵ Rodgers, B. A. Op. cit, str. 75.

reduciraju elektronima migriranim iz željeznog predmeta. Nastali napon prenosi se migrirajućim ionima; željeznim i vodikovim kationima i anionima različitih soli iz zemlje uključujući kloride koji penetriraju u predmet. Migrirajući ioni željeza, karbonati i kiseline šire kalcinacije prema van te troše preostalo željezo iz predmeta.²⁶ Spomenute kiseline razgrađuju i druge, korisne korozijske produkte poput magnetita što loše utječe na kompaktnost predmeta.

Mineralizirane tj. cementirane korice poprilično su čvrste, međutim iz prakse je vidljivo da su pukotine i raslojavanje korica česte. To je rezultat visokog tlaka nastalog formiranjem željeznog oksid-hidroksida u velikoj količini na maloj površini ili suhim ciklusima. Takozvani suhi ciklusi destruktivni su jer uslijed sušenja i manjka vode nakupljeni korozijski produkti i kiseline ne mogu migrirati što rezultira povećanjem unutarnjeg tlaka i ispucavanjem predmeta. Pukotine se zapunjavaju novim mineraliziranim korozijskim produktima, a zbog njihovog većeg volumena naspram čistog željeza dolazi do širenja pukotina.

Ukoliko su predmeti zakopani duboko u anaerobnom tlu može doći do izlaganja reducirajućim bakterijama te metanogenim bakterijama. U tim slučajevima ne formiraju se mineralizirane naslage već su obavijene crnim željeznim sulfidom. Takvi predmeti će biti poprilično oštećeni korozijom bez obzira na odsustvo kisika. Također do formacije mineraliziranih korica neće doći ukoliko je predmet bio ukopan u vlažno tlo bogato fosfatima koji tvore električno pasivan zaštitni sloj preko površine predmeta.²⁷

3.2.3. Korozija željeza nakon vađenja iz arheološkog konteksta

Željezo se iskapanjem izlaže atmosferi, povećanoj količini kisika i varijabilnoj vlazi koja je pod zemljom bila konstantna. Ako se predmet nakon iskapanja izloži visokoj atmosferskoj vlazi, koja je bogata kisikom u usporedbi s tlom, onemogućava se isušivanje i potiče oksidacija željeznih (Fe^{2+}) iona. Kod predmeta u kojima je željezna jezgra očuvana, željezni ioni za reakciju dijele se na dva izvora. Oni koji su nastali korozijom u zemlji te su nakon iskapanja zadržani u mineraliziranoj korici i one ione koji će nastati daljnjom korozijom metalne jezgre. Atmosferska korozija željeza elektrokemijske je prirode te je potreban doticaj vode s metalnom površinom. Kada je željezo u čistom okolišu, bez polutanata, odnosno soli, ono će biti stabilno na RV od 0 do 80%. U slučaju kada su prisutne soli na površini metala, one postaju elektrolit te dolazi do elektrokemijske korozije na RV jednakoj ili većoj od one u

²⁶ Ibid, str. 77.-78.

²⁷ Ibid

ravnoteži sa zasićenom otopinom te soli. U slučaju željeznog klorida taj postupak bio bi 55%, međutim u praksi se pokazalo kako do korozije dolazi i u manjoj RV. Pretpostavka je da se to događa zbog inicijalnog stvaranja higroskopskog akagenita (β -FeOOH, Cl) pri dodiru metalne površine i željeznog klorida tetrahidrata ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). U tom slučaju može se pojaviti tanak sloj apsorbirane vode i pri nižoj RV, te omogućiti daljnju koroziju. Kada RV padne ispod 15%, željezov (II) klorid dihidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) djelovat će kao isušivač te će vezati na sebe tu vodu čime će se zaustaviti elektrolitska ćelija, a time i korozija.²⁸

Ovisno o intenzitetu korozije pod zemljom nekada je sačuvan veliki dio metalne jezgre, a nekada se u potpunosti mineralizira. Ukoliko su predmeti u potpunosti mineralizirani, imuni su na kasniju elektrolitsku koroziju, što ih čini stabilnima, za razliku od predmeta s očuvanom metalnom jezgrom koji su i dalje podložni elektrolitičkoj koroziji zbog prisutnosti kloridnih iona sadržanih u porama korozijskih slojeva.²⁹

Postoje i spojevi željeza s drugim elementima koji mogu oksidirati nakon iskapanja, međutim oni nisu toliko opasni. Najčešće su to siderit (FeCO_3), pirotin (FeS) i pirit (FeS_2). Siderit oksidira u goetit ili lepidokrokite (α -FeOOH, γ -FeOOH), ali to ne predstavlja opasnost od širenja volumena s obzirom da siderit ima 50% veći volumen od tih željeznih oksid-hidroksida. Također prisutni karbonati će spriječiti nakupljanje kiseline. Oksidacijom pirocina i pirita nastaje jarosit ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) koji mehanički uzrokuje pukotine i raslojavanje zbog veličine zrna kristala, te zbog svoje higroskopsnosti pospješuje stvaranje kiseline. Međutim oksidacija pirita može se zaustaviti kontroliranjem RV (održavati RV ispod 60%).³⁰

3.2.3.1. Akagenit

Oksi-hidroksid akagenit kemijske formule β -FeOOH, Cl, sa inkorporiranim klorom u kristalnu strukturu odgovoran je za prenošenje klora u korozijskim procesima nakon iskapanja. Svojom spontanom pretvorbom u goetit otpušta kloridne ione koji potom dalje reagiraju u korozijskim procesima. Ispod zemlje nije prisutan s obzirom da se formira tek nakon iskopa ako se dopusti da se predmet osuši. Tada dolazi do povećanja koncentracije kloridnih iona na metalnoj površini uslijed izjednačavanja električnih naboja iona. Kao rezultat toga, formira se akagenit (β -FeOOH, Cl) koji ima inkorporirane Cl^- ione u svojoj

²⁸ Turgoose, S. (1982.) Post-Excavation Changes in Iron Antiquities, Studies in conservation, vol 27. No 3. pp. 97-101, International institute for Conservation of Historic and Artistic Work str. 99, 100

²⁹ Watkinson, D. Rimmer, M. (2013.), Op. cit, str. 408, 409.

³⁰ Turgoose, S. Op. cit, str. 98.

kristalnoj strukturi. Akagenit je termodinamički preferirana polimorfna struktura FeOOH pri visokoj koncentraciji Cl⁻ iona. To znači da je kod povećane koncentracije Cl⁻ iona energetski povoljniji i stabilniji spoj od ostalih oblika željeznog oksid-hidroksida, te se formira na jednostavniji način u usporedbi s drugim oblicima. Ukoliko je koncentracija Cl⁻ iona niska ili srednja, pogoduje nastajanje goetita (α -FeOOH). Nakon iskapanja, sušenja i povećanja koncentracije kloridnih iona, najčešće dolazi do formiranja mješavine akagenita i goetita, pri čemu njihov omjer ovisi o koncentraciji kloridnih iona na predmetu.³¹

Do formiranja akagenita dolazi kada se predmeti suše na atmosferi. Uklanja se voda iz otopine željeznog klorida, a kristalizira se kruti željezni (II) klorid tetrahidrat (FeCl₂ · 4H₂O), koji oksidira u željezni (III) klorid (FeCl₃), a zatim hidrolizom na vlažnom zraku formira se kao smeđa tvar i žuta otopina. Kruta tvar jest akagenit (β -FeOOH), a otopina sadrži željezne, željezove i kloridne ione te ima pH 0.4 – 0.9.³² Ta pojava crveno-smeđe praškaste nakupine popraćene kapljicama žute otopine vidljiva je u pukotinama već pri prvim observacijama predmeta pod mikroskopom. Svojim izgledom nalikuju na „crvene suze“, a prva su naznaka prisustva klorida u predmetu.³³

3.3. Aktivna stabilizacija željeznih predmeta

Osim već spomenutih uzročnika korozije; kisika i vode, vrlo značajnu ulogu imaju i polutanti. To se najčešće odnosi na soli, a kloridi su među njima zasigurno najštetniji za željezo zbog njihove reaktivne prirode. S obzirom da ne postoje dovoljno kvalitetni inhibitori za kloride kod željeza, najefektivnija aktivna stabilizacija jest ukloniti ih. U povijesti su korištene razne metode stabilizacije poput: iskuhavanja, ionoforeze, napanjanja, natapanju u otopini natrijevog benzoata, cirkulacijskih kupki, alkalne elektrolize, redukcije vodika itd., međutim sedamdesetih godina North i Pearson razvili su novu metodu; alkalno natrij-sulfitnu, koja se do sad pokazala najefikasnijom za odsoljavanje.

U tek iskopanim predmetima, kloridi su prisutni u korozijskoj kori kao otopljeni ioni u vodi. Oni se zadržavaju u korozivnom sloju zbog neutralizacije pozitivnih naboja koje proizlaze iz same korozije preostale željezne jezgre. Dakle, obična vodena kupka, zbog električnih naboja prisutnih u korozijskoj kori, ne bi bila dovoljno učinkovita u uklanjanju klorida. Međutim, postoje iznimke, poput iskopina u kojima nema preostale željezne jezgre koja bi stvarala električne naboje.

³¹ Watkinson, D. Rimmer, M. (2013.), Op. cit, str. 420.

³² Ibid, 410., 411., Turgoose, S. Op. cit, str. 98.

³³ Turgoose, S. Op. cit, str. 97.,98.

Neutralizacija spomenutih električnih naboja moguća je i putem postupka katodnog odsoljavanja, koji uključuje propuštanje niske istosmjerne struje kroz uronjeni predmet u otopini. Ovaj postupak omogućuje nabijanje predmeta elektronima bez rizika od razlistavanja, kao što je slučaj kod elektrokemijskog čišćenja³⁴. Katodno odsoljavanje na niskoj struji sprječava daljnju koroziju tijekom kupke, ali je potrebno imati direktan kontakt s metalnom površinom.³⁵

Kloride je moguće izlučiti i u plinovitom stanju zagrijavanjem predmeta na visoke temperature. Temperaturni raspon od 600 do 850°C, uz prisutnost reducirane atmosfere s vodikom, ili temperaturni režim od 400°C tijekom duljeg perioda, omogućuje izlučivanje klorida. Međutim, važno je napomenuti da ova tehnika rezultira gubitkom mnogih metalurških informacija te dolazi do termalne transformacije oksid-hidroksida u hematit.³⁶

Nijedna tehnika odsoljavanja nije apsolutna i postoji opasnost od daljnje korozije nakon tretmana. Stoga, nakon uklanjanja klorida mokrim metodama, važno je maksimalno ukloniti vlagu iz predmeta. U tu svrhu preporučuje se upotreba otapala kao što je aceton, umjesto korištenja topline, kako bi se osiguralo učinkovito uklanjanje vlage. Analizirajući prednosti i nedostatke pojedinih tehnika stabilizacije, moguće je odabrati najprikladniju tehniku ili kombinaciju tehnika za svaki objekt pojedinačno, uzimajući u obzir potencijalne štete i konzervatorske prioritete.³⁷

3.3.1. Alkalna natrij-sulfitna metoda

Alkalna natrij-sulfitna metoda koristi se na predmetima koji imaju očuvanu metalnu jezgru, bez koje se daljnja korozija neće odvijati, a posebno oprezan treba biti i s nedovoljno čvrstim predmetima jer proces može uzrokovati pucanje istih.

Djelovanje alkalne natrij-sulfitne metode može se podijeliti na dva prisutna reagensa; natrijev sulfit (Na_2SO_3) i natrijev hidroksid (NaOH). Natrijev sulfit (Na_2SO_3) prelaskom u stabilnije stanje tj. natrijev sulfat (Na_2SO_4) veže molekule kisika što sprječava stvaranje

³⁴ Tada je napon nekoliko volti viši te dolazi do formiranja vodika na metalnoj površini što u konačnici rezultira razlistavanjem slojeva iznad metalne površine.

³⁵ Cronyn, J. M. Op. cit, str. 199.

³⁶ Ibid, str. 199.-200.

³⁷ Ibid, str. 200.

željeznih iona u elektrokemijskom ciklusu. Alternativno, umjesto natrijevog sulfita, moguće je koristiti dušik u plinovitom stanju radi smanjenja prisutnosti kisika u otopini.³⁸

Natrijev hidroksid u visokoj koncentraciji rezultira visokom pH vrijednosti (pH 13) što pasivira željeznu površinu i također onemogućuje stvaranje željeznih (Fe^{2+}) iona. „Kloridi će difundirati iz željeza u otopinu samo ako je korozija željeza zaustavljena ili usporena. Ako željezo i dalje korodira u otopini, kloridi neće difundirati zbog privlačenja Fe^{2+} iona nastalih u korozivnom procesu.“³⁹ Također visoki pH omogućuje neutralizaciju kiselina koje nastaju na anodama tijekom hidrolize željeznih iona. Hidroksilni ioni (OH^-) omogućuju taloženje željeznih iona u obliku željezovog hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Velike količine OH^- iona zamjenjuju kloridne ione (Cl^-) na anodama i stavljaju u ravnotežu naboje iona, što rezultira odvajanjem kloridnih iona s površine korozijskih produkata i njihovu difuziju u otopinu.

Difuzija je proces koji značajno ovisi o poroznosti materijala, a u kontekstu korozivnih naslaga na predmetu, poroznost korozivnog sloja može se povećati primjenom zagrijane otopine za obradu. U tu svrhu, otopina alkalnog sulfita se zagrijava na temperaturu od 50 °C.⁴⁰

Svi arheološki predmeti su jedinstveni i imaju različite količine kloridnih iona, što znači da nije moguće unaprijed odrediti vrijeme potrebno za desalinizaciju. Jedan od načina za praćenje procesa je uzimanje uzoraka otopine na tjednoj osnovi, a zatim mjeriti količinu oslobođenih Cl^- iona pomoću titracije. U slučaju da koncentracija klorida u kupki postane izuzetno visoka (više od 500 ppm), dolazi do apsorpcije kloridnih iona u magnetit, koji inače slabije apsorpira kloridne ione od hematita.⁴¹ Kupke je potrebno redovito mijenjati ovisno o koncentraciji kloridnih iona, a najčešće je to dva tjedna nakon prve kupke, te nakon toga svakih mjesec dana. Proces, ovisno o broju i veličini predmeta te količini kloridnih soli otprilike traje šest mjeseci.

³⁸ Watkinson, D. Rimmer, M. (2013.), Op. cit, str. 413.

³⁹ Lovrić, J. (2020.) Desalinizacija arheoloških željeznih predmeta alkalno-sulfitnim postupkom, Arheološki muzej Zadar, stručni članak, str. 566.

⁴⁰ Ibid

⁴¹ North, N. A., Pearson, C. (1975.) Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron, Perth, Western Australian Museum, str. 5-6.

Kada se količina Cl^- iona prestane povećavati ili kada nove kupke sadrže količine kloridnih iona manje od 10 ppm može se započeti s ispiranjem destiliranom vodom.⁴² Međutim, niska razina kloridnih iona ne znači nužno da je tretman gotov jer mjerenja otkrivaju samo količinu izvađenih Cl^- iona, a ne količinu koja je još uvijek zarobljena u korozivnim slojevima. Redovitim mjerenjem i praćenjem procesa mogu se procijeniti faze tretmana i efektivnost, ali pravi rezultati se vide tek na stabilnosti predmeta nakon tretmana.⁴³ Kako bi se smanjio rizik od daljnjih neželjenih reakcija, višak reagensa u predmetu može se pretvoriti u netopive barijeve soli (BaSO_3 i BaSO_4) natapanjem predmeta u barijevom hidroksidu ($\text{Ba}(\text{OH})_2$).⁴⁴

Zbog mogućnosti da su kloridi i dalje prisutni u predmetu preporučuje se da predmeti budu čuvani u kontroliranim mikroklimatskim uvjetima. Iako bi idealni uvjeti za relativnu vlagu zraka bili ispod 20% i temperaturu ispod 15°C , u praksi ih je ponekad teško ostvariti. Stoga se preporuča relativnu vlagu održavati između 35 i 55%, a temperaturu između 15 i 23°C uz redovito praćenje stanja.⁴⁵

Kako je metoda prvenstveno razvijena za predmete iz mora, osim procesa desalinizacije primijećena je i transformacija nekih korozivskih produkata u magnetit koji ima neka pogodna svojstva; zbog veće mase, u usporedbi s hidratiziranim hematitom, otvaraju se pore u korozivnom sloju i omogućuje brza difuzija klorida u otopinu, te ima i prikladan estetski dojam. Međutim do tog procesa transformacije neće doći kada su predmeti iskopani iz zemlje. Kod iskopina iz mora formirana karbonatna inkrustacija onemogućuje pristup kisiku te je količina željeznih iona i hidroksida koji nisu mogli oksidirati znatno veća. Potom u desalinizacijskoj kupki natrijev sulfit (Na_2SO_3), prelaskom u svoj stabilniji oblik natrijevog sulfata (Na_2SO_4), na sebe veže slobodni kisik iz otopine, a željezni kloridi i hidroksidi u okolini bez kisika reduciraju u magnetit.

No međutim kod predmeta iz zemlje sušenjem dolazi do oksidacije i pretvorbe željeznih klorida i hidroksida. Na taj način postojeći željezni ioni (Fe^{2+}) vežu se formirajući oksihidrokside a nastajanje novih iz metalne jezgre prohibirano je visokim pH zbog natrijevog hidroksida (NaOH) u otopini. Nastali oksihidroksidi ne mogu se reducirati u magnetit bez dodatnih željeznih iona.

⁴² Watkinson, D. Rimmer, M. (2013.), Op. cit, str. 425.

⁴³ Ibid, str 414.

⁴⁴ Nort, N. A., Pearson, C. Op. cit, str. 4.

⁴⁵ Burke, M. (2002.) NPS Museum Handbook, Part I, Appendix O: Curatorial care of metal objects, str. 6.

3.4. Radovi na umbu štita i maču u koricama

3.4.1. Arheološki kontekst

Umbo štita i mač u koricama pronađeni su na lokalitetu Zvonimirovo-Veliko polje u blizini Virovitice. Dio su grobnih priloga iz ratničkog groba evidentiranog kao LT 75, a datirane su u latensku kulturu, odnosno 1. stoljeće prije Krista.

3.4.2. Umbo štita - opis zatečenog stanja i preliminarna istraživanja

Ostaci umba štita PN=982 sa terenskih iskapanja doneseni su u obliku in situ bloka. Umbo je tijekom vremena pod zemljom uz djelovanje korozije ispucao u dijelove od kojih su se neki pomjerali za desetak centimetara od izvornog mjesta, a neki su ostali grupirani uz tek minimalni razmak pukotine



Slika 7. Cjelina umba štita, in situ blok, zatečeno stanje, snimio D. Doračić 2022.

Fotografski je dokumentiran te je napravljen makroskopski pregled kako bi se razvio daljnji plan mehaničkog uklanjanja viška zemlje što je omogućilo otkrivanja ostalih fragmenata umba unutar in situ bloka. Mehaničko uklanjanje zemlje vršeno je polako sloj po sloj pomoću metalne sonde i skalpela uz dodatak 96% etanola radi omekšavanja zemlje. Već ranije dislocirani dijelovi u iskopu odvojeni su te je na njima napravljen mikroskopski pregled i istražno čišćenje radi utvrđivanja položaja i stanja izvorne površine.



Slika 8. Detalj umba štita, in situ blok, zatečeno stanje, lijeva strana, snimio D. Doračić 2022.



Slika 9. Detalj umba štita, in situ blok, zatečeno stanje, desna strana, snimio D. Doračić 2022.



Slika 10. Detalj fragmenata odvojenih od in situ bloka, zatečeno stanje, snimio D. Doračić 2022.

Prilikom preliminarnih istraživanja ustanovljeno je da predmet ima minimalne tragove metalne jezgre te kloridne soli nisu predstavljale veću opasnost od daljnjeg korodiranja stoga nije bilo potrebno provoditi aktivnu stabilizaciju.

3.4.3. Umbo štita – konzervatorsko – restauratorska obrada

Unutar in situ bloka, veće grupirane cjeline zalijepljene su i učvršćene po pukotinama pomoću epoksidne smole Araldit 2020 uz dodatak umbra pigmenta kako bi se olakšale kasnije faze radova. Kada je veći dio dijelova slijepljen i izvađen iz in situ bloka odnosno ostatka zemlje započeto je otkrivanje izvorne površine mehaničkim putem, mikropjeskarenjem abrazivom korundom pri niskom tlaku od 0,2 do 1,5 bara. Nakon čišćenja izvorne površine svih fragmenata, većini odvojenih dijelova locirana je pozicija na umbu.



Slika 11. Detalj omekšavanja zemlje na in situ bloku pomoću etanola; snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 12. Detalj impregnacije pukotina smolom na umbu, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 13. Detalj mehaničkog čišćenja fragmenta umbra mikropjeskarnikom, snimio: R. Erdelji, 2022.

Zbog djelovanja korozije neki odvojeni dijelovi izgubili su jasne granice puknuća što ponekad otežava njihovo točno pozicioniranje s ostatkom artefakta. Radi toga privremeno su lijepljeni cijano akrilatnim ljepilom što omogućava eventualne korekcije otapanjem ljepila u acetonu. Nakon toga pukotine su impregnirane i djelomično rekonstruirane epoksidnom smolom Araldit 2020 s dodatkom umbra pigmenta. Na taj način predmetu je data dodatna čvrstoća potrebnu za daljnje rukovanje, ali je ujedno i povećana estetska cjelovitost. Kod većih pukotina korištena je papirnata traka s jedne strane pukotine kako bi se onemogućilo curenje smole po ostatku predmeta prilikom impregnacije.

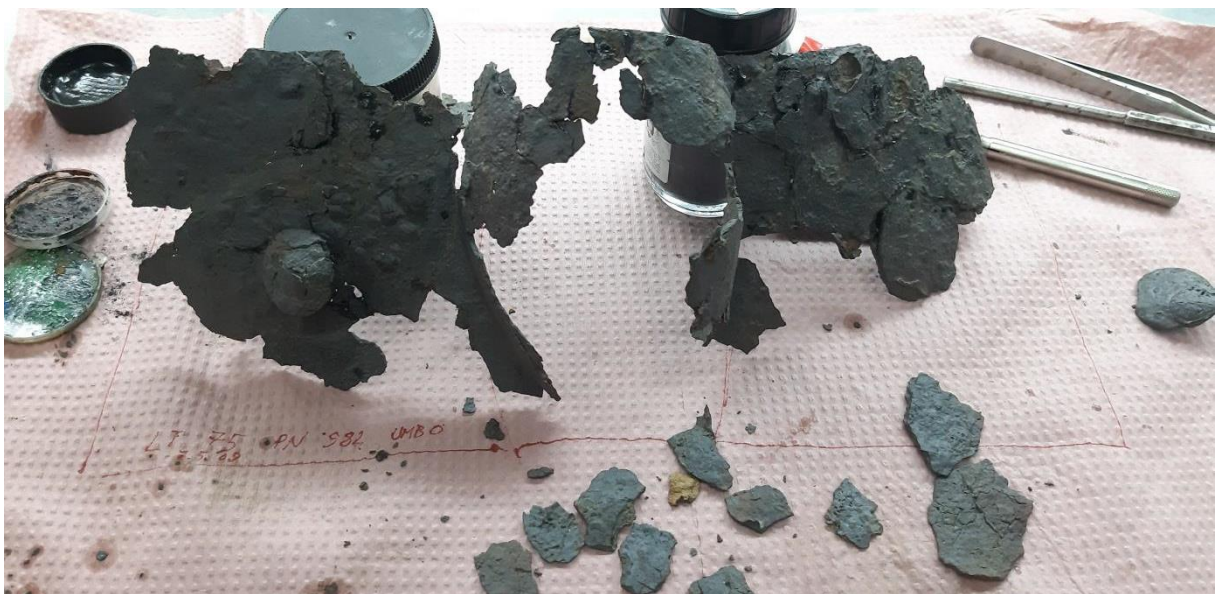


Slika 14. Lociranje fragmenata na cjelini umba, snimio: R. Erdelji, 2022.

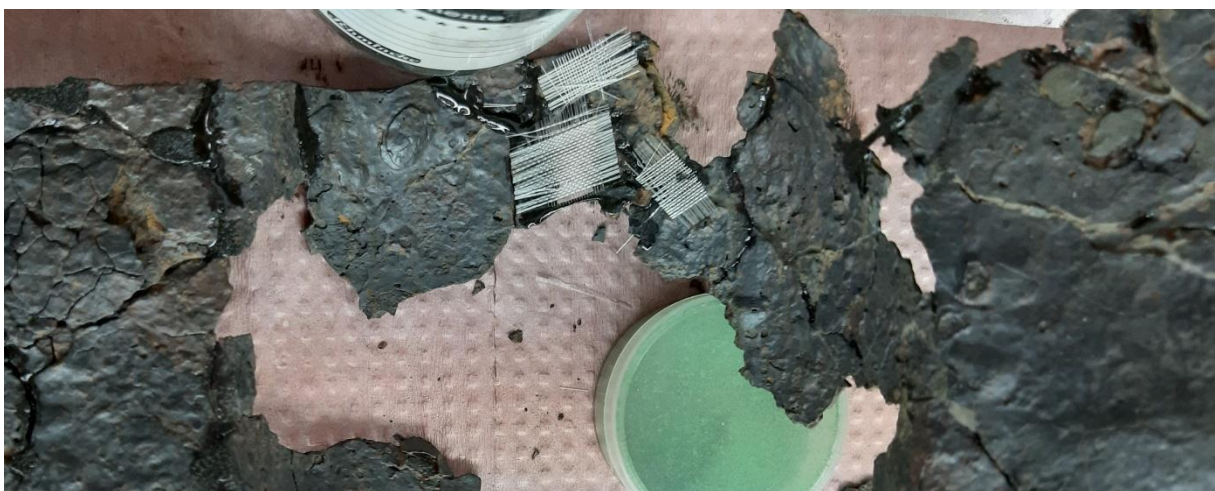


Slika 15. Cjelina umba tijekom impregnacije i djelomične rekonstrukcije pukotina, snimio: R. Erdelji, 2022.

Na mjestima gdje je potrebna povećana čvrstoća predmeta, poput središnjeg dijela na kojemu nema dovoljno izvornog materijala za čvrstoću cjelovitog predmeta, dodana su staklena vlakna u epoksidnu smolu. Nakon sušenja smola je pobrušena mikromotorom sa gumenim nastavcima kako bi se što više izjednačila sa izvornom površinom predmeta. Nakon toga sva smolna nadopuna ispjeskarena je na niskom tlaku kako bi se dobila matirana površina sličnija izvornoj površini predmeta. Predmet je privremeno lakiran otopinom Paraloida B72 i mikrokrystalnog voska Cosmoloid H80 u toluenu radi površinske zaštite do konačne izrade rekonstrukcije koja je planirana u tehnici 3D modeliranja. Zbog nedostupnosti prikladne opreme rekonstrukcija će biti napravljena naknadno.



Slika 16. Cjelina umba štita u procesu slaganja, snimio: R. Erdelji, 2022.



Slika 17. Detalj armiranja epoksidne smole na umbu štita (snimio: R. Erdelji, 2022.)



Slika 18. Privremeno pričvršćivanje letvice na stražnju stranu pomoću zubarskog silikona, snimio R. Erdelji 2022.



Slika 19. Cjelina umba lakiranog do pola, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 20. Fotogrametrijski snimak cjeline prednje strane umba nakon radova, snimio: F. Brajković 2023.



Slika 21. 3D vizualizacija nedostajućih dijelova umba štita, izradio: B. Erdelji 2023.

3.4.4. Mač u koricama - opis zatečenog stanja i preliminarna istraživanja

Mač u koricama PN=980, iako iz istog groba pretrpio je znatno veća oštećenja nego umbo štita. Vizualnim pregledom utvrđeno je da se radi o savijenom željeznom maču u koricama što je odgovaralo keltskom ritualnim uništavanju naoružanja savijanjem prilikom pokapanja ratnika. Fragmentirani su u više stotina dijelova od kojih je mač sačuvan u većim, a korice u manjim komadima od kojih se neke drže za predmet produktima korozije. Korozijski slojevi nisu pretjerano debeli ili deformirani što je olakšalo makroskopski i mikroskopski pregled svih fragmenata predmeta. Među fragmentima sačuvana je i kopča za provlačenje remena te dio okova korica. Fragmenti su fotografski dokumentirani te je napravljen makroskopski i mikroskopski pregled s istražnim čišćenjem radi utvrđivanja položaja i stanja izvorne površine. U debljim dijelovima mača mjestimično je uočena metalna jezgra.



Slika 22. Detalj fragmenta korica mača prije radova, snimio: D. Doračić 2022.

3.4.5. Mač u koricama - stabilizacija

S obzirom da je prilikom pregleda uočena metalna jezgra u predmetu potrebno je bilo provesti postupak desalinizacije alkalnom natrij-sulfitnom redukcijom. Prije višemjesečnog postupka desalinizacije odlomljeni dijelovi za koje se jasno znalo gdje pripadaju zalijepljeni su i učvršćeni cijanoakrilatom te epoksidnom smolom Araldite 2020 uz dodatak umbra pigmenta. Svi fragmenti postavljeni su u pakiranja od polipropilenske mrežice te im je pričvršćena pripadajuća signatura ispisana na Dymo traci. Položeni su u kupku za odsoljavanje koja je trajala 7 mjeseci uz redovnu izmjenu otopine, a nakon kupke predmet je osušen na 45 °C u komori za sušenje.



Slika 23. Postavljanje željeznih predmeta u kupku za odsoljavanje, snimila: I. Mlinarić 2021.

Za pripremu kupke, upotrijebljeno je 60 litara otopine koja se sastojala od 0,5 M Na_2SO_3 (20g/l) i 0,5 M NaOH (63 g/l) u destiliranoj vodi. Arheološki predmeti sortirani su u pakiranja od polipropilenske mrežice sa signaturom u Dymo traci i ravnomjerno raspoređeni po inox kadi. Otopina je dodana polaganim ulijevanjem u kadu. Inox kada je opremljena grijačima koji održavaju kupku na temperaturi od 40 °C, a koristila se i pumpa za cirkulaciju otopine. Kada ima vodenu brtvu što sprječava pristup zraka kako bi se hermetički zatvorio poklopac i spriječilo trošenje natrijevog sulfita. Uzorci su uzimani jednom tjedno, prva kupka je promijenjena nakon tri tjedna, te kasnije jednom mjesečno. Proces je ukupno trajao 7 mjeseci, nakon čega je započeto ispiranje ostataka reaktivnih tvari destiliranom vodom. Konačno, predmeti su smješteni u komoru za sušenje na temperaturi od 45°C.

3.4.6. Mač u koricama - konzervatorsko – restauratorska obrada

Nakon završenog procesa desalinizacije započeto je čišćenje odnosno otkrivanje izvorne površine mehaničkim putem. To je izvedeno mikropjeskarenjem abrazivom korundom (Al_2O_3) veličine $100\ \mu\text{m}$ pri niskom tlaku od 0,2 do 1,5 bara. Prilikom čišćenja otkriveni su ukrasi na koricama koji su potom fotodokumentirani. Mjesta gdje su korice korozivskim produktima ostale pričvršćene za mač, nisu razdvajana kako se ne bi ugrozila čvrstoća predmeta, a kasnije je to omogućilo točnije lociranje ostatka korica.



Slika 24. Detalj najvećeg fragmenta mača očišćenog na pola, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 25. Cjelina mača s koricama nakon čišćenja, snimio: D. Doračić 2022.



Slika 26. Detalj pojasne kopče sa korica mača, snimio: D. Doračić



Slika 27. Detalj ukrasa na početku korica mača, snimio: D. Doračić

Kada su očišćeni svi fragmenti, zbog vidne razlike u debljini i izgledu izvorne površine, sortirani su na fragmente koji pripadaju maču i na one koje pripadaju koricama nakon čega je započeto njihovo repositioniranje. Kako bi se olakšalo lociranje svih dijelova korica, najprije je složen mač te se prema dobivenoj zakrivljenosti točnije mogu slagati korice.



Slika 28. Cjelina mača nakon slaganja, bez korica, snimio: R. Erdelji 2022.

Na mjestima gdje je mač savijen pod oštrijim kutem, radi čvrstoće u epoksidnu smolu s unutarnje strane dodana je i mrežica od staklenih vlakana. To je omogućilo i lakše rukovanje s predmetom prilikom slaganja. Radi skiciranja nekadašnjeg uporabnog izgleda mač je izmjereno krojačkim metrom.



Slika 29. Detalj armiranja smole staklenim vlaknima na maču, snimio: R. Erdelji 2022.

Veći dijelovi korica najprije su zasebno podvrgnuti restauratorskoj obradi. Odnosno impregnirane su, djelomično rekonstruirane te je smola brušenjem mirko motorom s gumenim nastavcima i pjeskarenjem što više izjednačena sa izvornom površinom.



Slika 30. Detalj brušenja smole mikromotorom, snimio: R. Erdelji 2022.

Potom su obrađene korice spajane u veće cjeline, uz konstantnu provjeru pozicije na maču. Kao privremeno ljepilo korišten je cijanofiks, a nakon konačne provjere , pukotine su impregnirane i djelomično rekonstruirane epoksidnom smolom Araldite 2020 s dodatkom umbra pigmenta. Veći nedostaci na koricama nisu rekonstruirani slijedeći načelo minimalne intervencije.



Slika 31. Proces spajanja korica na sječivo mača, snimio: R. Erdelji 2022.

S obzirom da korice izvorno nisu bile pričvršćene za sječivo, prilikom njihovog vraćanja i spajanja, ljepilo mora biti reverzibilno, ali dovoljne čvrstoće i elastičnosti. U tu svrhu korišteno je komercijalno ljepilo marke Kremer na bazi Paraloida B72 u etilacetatu. Po završetku slaganja mača s koricama skiciran je i položaj ukrasa na predmetu. U digestoru je predmet tankim nanosom kista cjelovito lakiran otopinom Paraloida B72 i mikrokristalnog voska Cosmoloid H80 u toluenu, radi površinske zaštite te poboljšavanja estetskog dojma.



Slika 32. Cjelina mača nakon slaganja korica, snimio: R. Erdelji 2022.

3.4.7. Preventivne mjere zaštite

Nakon konzervatorsko-restauratorske obrade predmete treba postaviti u odgovarajuće mikroklimatske uvjete kako bi se daljnja degradacija što više usporila. Relativnu vlagu zraka treba održavati između 35 i 55%, a temperaturu između 15 i 23 °C⁴⁶. Ova dva predmeta, iako iz istog groba, treba čuvati razdvojeno zbog činjenice da umbo nije prošao postupak desalinizacije te može ponovno s kloridnim solima kontaminirati mač u koricama. Pakiranja u kojima se čuva moraju biti od bezkiselinskih materijala, npr. polietilenske ili polstirenske kutije. Ukoliko će predmeti biti izloženi za promatrače, važno ih je dodatno zaštititi od prašine i drugih onečišćenja. Također važan je i redovit pregled jer nijedna metoda stabilizacije nije u potpuno uspješna.

⁴⁶ Burke, M. Op. cit, str. 6.



Slika 33. Cjelina mača s koricama, fotogrametrijski snimak nakon radova, obje strane odozgo, snimio: F. Brajković 2023.

4. BAKAR I NJEGOVE SLITINE



Slika 34. Brončani portret iz rimskog paljevinskog groba, snimio: R. Erdelji 2022.

U prirodi bakar se u manjim količinama može pronaći u poprilično čistom stanju no zbog svoje male tvrdoće i loše ljevnosti kroz povijest se najčešće koristio u legurama. S obzirom na to da je takvih prirodnih izvora malo, sredinom 4. tisućljeća prije Krista počinje redukcija bakra iz rudače procesom taljenja⁴⁷. Radi poboljšanja mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstava bakar se legira s drugim metalima, najčešće s kositrom, cinkom, olovom, ali i drugim metalima koji mogu biti prirodno prisutni u rudama ili dodani s namjerom.

Često se naziv bronca koristi se za sve vrste bakrenih legura, iako u užem smislu označava leguru bakra s kositrom. Iako bakar ima svojstva slična plemenitim metalima ipak je sklon koroziji, kao i njegove legure.

Za razliku od željeza izvorna površina kod bakrenih slitina može se očuvati u više vrsta korozijskih produkata koji se mogu pojavljivati u više različitih slojeva korica, što pronalaženje izvorne površine čini složenijim i zahtjeva više iskustva.

4.1. Vrste bakrenih slitina

Bakar pronađen u prirodi u metalnom obliku ili u rudama najčešće sadrži i tragove drugih metala poput olova, kositra, nikla, cinka, zlata, srebra, platine, arsena, antimona, kao i druge minerale poput fosfora⁴⁸. Tragovi tih elemenata ponekad mogu pomoći u otkrivanju porijekla sirovine za izradu iskopanih predmeta.

Predmeti od bakrenih slitina najčešće nemaju posvuda jednak sastav već postoje mjestimične varijacije. Područja gdje je predmet spajan lemljenjem, ostaci lijevanja poput tragova kalupa ili zapunjavanja nepravilnosti nakon lijevanja sadržavat će različite primjese te ta područja mogu korodirati različitom brzinom.⁴⁹

Bronca je najpoznatija bakrena slitina nastala legiranjem bakra s kositrom, a pretpostavlja se da se počela koristiti oko 3300. godine prije Krista. Postotak kositra može varirati ovisno o željenim svojstvima, a najčešće se kreće oko 10, no mogu sadržavati i više od 25% uz moguće primjese i nekih drugih elemenata poput arsena, antimona, fosfora, nikla, olova i željeza.

Mesing poznat i pod imenom mjed, pojavljuje se u ranijem željeznom dobu, a nastaje legiranjem bakra s cinkom u postotku većem od 20% što ga čini tvrdim, ali i krtijim od

⁴⁷ Rodgers, B. A. Op. cit, str. 107.

⁴⁸ Ibid

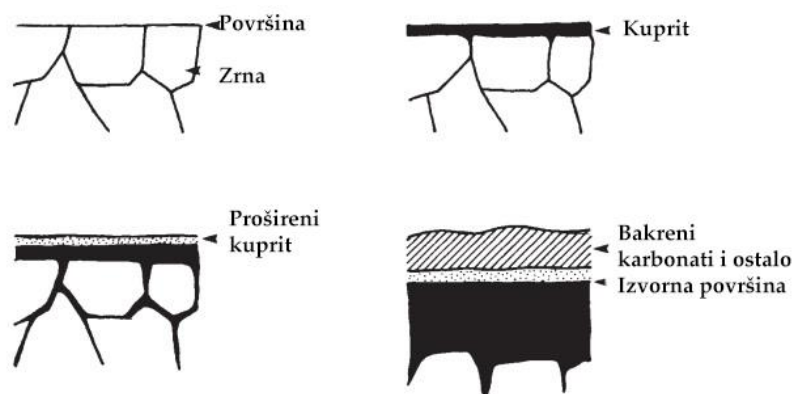
⁴⁹ Cronyn, J. M. Op cit, str. 213.-214..

čistog bakra, međutim mekši je od bronce. Kada je udio cinka veći od 32% izgledom nalikuje zlatu. Moguće ga je obrađivati kovanjem slično željezu, ali je vrlo pogodan i za lijevanje. Kao i bronce sadrži ostale primjese poput arsena, antimona, fosfora, kositra, nikla, olova i željeza. Na koroziju je manje otporan od bronce, kao i kada ima veće količine cinka u slitini.⁵⁰

4.2. Korozija bakrenih slitina

Za razliku od željeza, bakar je elektrokemijski stabilniji u svom elementarnom, metalnom stanju, ali također teži prijeći u svoje najstabilnije elektrokemijsko stanje. Kada korodira otpušta pozitivno nabijene ione te se pretvara u anodu s galvanskim potencijalom. Nastali produkti korozije odnosno patina su električni pasivni što polarizira anodu i poprilično usporava koroziju.⁵¹

Uzroci korozije potiču iz migracije iona, a mogu se podijeliti u dvije skupine; korozija uzrokovana katodnim procesima i korozija uzrokovana anodnim procesima. U većini slučajeva bakar, čisti ili u legurama, korodira uzduž rubova kristalnih zrna te tada zbog veće energije ta mjesta postaju anodna naspram sredine zrna. No za oksidaciju samo voda nije dovoljna te mu je potreban jači oksidans poput kisika kako bi korozija započela.



Slika 35. Tijek korozije bakrenih slitina, izvor: Cronyn, J. M. (1990.) The elements of archaeological conservation, London-New York, Routledge, str. 218.

Prilikom korozije doći će i do stvaranja i pseudomorfnih organskih ostataka iz neposredne okoline. S obzirom na to da bakar ima biocidna svojstva organski ostaci neće lako biodegradirati te su česti slijepljeni korozijskim produktima na predmetima od bakrenih slitina. Mogu biti djelomično impregnirani bakrenim solima koje im daju zelenu boju ili biti potpuno zamijenjeni korozijskim produktima te sačuvani kao pseudomorf.

⁵⁰ Rodgers, B. A. Op. cit, str. 108.

⁵¹ Ibid, str. 107.

4.2.1. Korozijski produkti i izvorna površina

Bakar i njegove slitine korozijom razvijaju zaštitni sloj, patinu, koja štiti od daljnje korozije jer je električno pasivna i zaustavlja migraciju iona. Termin patine često je povezan s pojmom izvorne površine, a opisuje glatki, kontinuirani sloj u kojemu su očuvani izvorni oblik i detalji. Kada se slojevi, nastali od migriranog otopljenog bakra, razvijaju polako tada nastaje kompaktna patina, a ako je taj proces brz nastat će deblji sekundarni slojevi što je slučaj u prisutnosti klorida. Veliki broj predmeta iskopanih iz zemlje imat će kupritnu koricu na metalnoj jezgri prekrivenu slojem malahita i drugih naslaga.

Tijekom korozije uzrokovane katodnim procesima, kationi poput bakrenih ili kositrenih iona talože se na površinu metala i kontroliraju brzinu korozijske reakcije. To je najčešće spor proces koji rezultira nastajanjem kompaktne patine, najčešće sloja oksida⁵² kuprita (Cu_2O) ili bazičnog karbonata malahita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Tablica 1. Ime, mineraloški naziv i kemijska formula spojeva najčešće prisutnih kao korozijski produkti na bakrovim slitinama

ime spoja	mineraloški naziv	kemijska formula	boja
bakrov(I) oksid	kuprit	Cu_2O	crven
bakrov(II) oksid	tenorit	CuO	crn
bakrov(II) hidroksid	spertinit	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	plavo zelen
bakrov(II) dihidroksid karbonat	malahit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	svijetlo zelen
bakrov(II) dihidroksid dikarbonat	azurit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$	plav
bakrov(II) dihidroksid karbonat	georgit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	svijetlo plav
bakrov(II) dinatrijev dikarbonat trihidrat	kalkonatronit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	zeleno plav
bakrov(I) klorid	nantokit	CuCl	svijetlo siv
dibakrov(II) klorid trihidroksid	atakamit	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	svijetlo zelen
dibakrov(II) klorid trihidroksid	paratakamit	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	svijetlo zelen
dibakrov(II) klorid trihidroksid	klinoatakamit	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	svijetlo zelen
dibakrov(II) klorid trihidroksid trihidrat	botalakit	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	svijetlo zelen

⁵² Dominantni oksid koji se može naći na predmetima od bakra i bakrenih slitina je kuprit (Cu_2O) tamno crvene do narančasto crvene boje zavisno o nečistoćama. Nešto rjeđi tenorit (CuO), tamno sive boje, koji se nalazi na predmetima koji su bili izloženi visokoj temperaturi odnosno požaru. Hidroksidi su zbog oksidacije nakon iskapanja rijetki kao i kod željeza, ali najčešće je prisutan speritnit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) plavo zelene boje. Scott, D. A. (2002.) Copper and bronze in art, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, str. 81.

bakrov(II) hidroksid sulfat	brokantit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO})_4$	tamno zelen
bakrov(II) hidroksid sulfat	antlerit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{SO})_4$	sjajno zelen
bakrov(II) hidroksid sulfat monohidrat	posnjakit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zelen
bakrov(I) sulfat pentahidrat	kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	tamno plav
bakrov(I) sulfid	kalkocit	Cu_2S	sivo crn
bakrov(II) sulfid	kovelit	CuS	tamno plav
bakrov hidroksid nitrat	gerardit	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	
bakrov hidratizirani oksalat		$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	

Kuprit može nastati na tri načina; izlaganjem vlažnom zraku, rukovanjem prilikom upotrebe te za vrijeme ukopa. Kako korozija napreduje i bakreni ioni migriraju dalje od jezgre, kuprit može rasti preko ostalih korozijskih slojeva ili se može razviti ispod izvorne površine.⁵³ Prilikom formiranja kuprita korozija prodire u metal i slijedi kristalnu strukturu predmeta te tako ostaju sačuvani bitni metalurški podaci. No ako se otopi u kiseloj sredini i niskom tlaku doći će do izlučivanja bakra u obliku sitnih kristala na mjesto kuprita.⁵⁴ Tenorit (CuO) Za razliku od kuprita nije kinetički favoriziran te se zbog toga nalazi samo u paljevinskim grobovima ili nakon požara. Malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) zelene boje koji često dolazi u kombinaciji s azuritom ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) plave boje nastaje kada bakar ili ranije formirani korozijski produkti dođu u kontakt s podzemnim vodama zasićenih ugljičnim dioksidom ili reakcijom bakrenih klorida i sulfata s vapnencima. Međutim azurit je manje stabilan od malahita i ne čini koherentnu patinu stoga se rijetko nalazi na predmetima.⁵⁵

Formiranje sekundarnog sloja uzrokovano je anodnim korozijskim procesima, nastavlja se odvijati ubrzano s većim promjenama volumena. To rezultira stvaranjem debljih i slabijih slojeva korozijskih produkata. Sekundarni sloj sadrži gotovo sve korozijske produkte bakra, a zbog biocidnih svojstava bakra osim minerala iz zemlje i kvarcnog pijeska sadrži i ostatke drugih organskih materijala iz groba poput tkanina, kože, raznih vlakana, itd.

Jako mobilni ioni poput kloridnih, mogu doprinijeti anodnom procesu jer oni relativno lako putuju iz okoliša do metalne površine kako bi se izjednačio naboj nastao otapanjem bakra.⁵⁶

⁵³ Scott, D. A. Op. cit, str. 82.-85.

⁵⁴ Ibid, str. 14

⁵⁵ Ibid, str. 100.-108.

⁵⁶ Ibid, str. 12

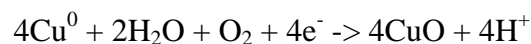
Time ubrzavaju korozijski proces te čine manje kompaktne korozijske slojeve sastavljene od bakrovog klorida nantokita⁵⁷ (CuCl) i bakrenih trihidroksiklorida (Cu₂(OH)₃Cl); atakamita⁵⁸, paratakamita⁵⁹, klinoatakamita, botalakit koji se razlikuju po kristalnoj strukturi te anarakita ((Cu,Zn)₂(OH)₃Cl) poznatiji kao cinkov paratakamit.

4.2.2. Korozijski procesi pod zemljom

Kada predmet završi pod zemljom, za razliku od željeza, korozija će biti odgođena zbog zaštitnog filma nastalog na predmetu za vrijeme korištenja. No ako je zemlja vlažna i zasićena zrakom korozijski procesi će se pokrenuti.

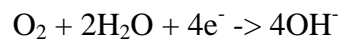
Kada bakar korodira otpušta elektrone, što omogućuje nastalim bakrenim ionima kretanje dalje od površine metala i reakciju s vodom i kisikom čineći bakrene okside i kiselinu.

(anodna reakcija)



Na katodi elektroni iz bakra reduciraju vodu i kisik formirajući alkalne hidroksilne ione.

(katodna reakcija)



U prisutnosti kloridnih aniona reakcija je gotovo jednaka uz nastajanje bakrenih klorida (CuCl) i bakrovih klorida (CuCl₂) ili bakrovih trihidroksiklorida (paratakamita) Cu₂(OH)₃Cl.

Bakrene slitine imaju veći rizik od korozije nego čisti bakar s obzirom na to da je fizički gotovo nemoguće potpuno spojiti rastaljene metale te su u slitini često prisutne razne faze legure ali i neki elementi poput olova koje praktično nije topivo čvrstoj otopini bakra.

⁵⁷ Nanotokit pojavljuje se uz metalnu jezgru kao siva ili sivo zelena prozirna voskasta krutina te je zaslužan za rak bronce

⁵⁸ Atakamit je najčešći izomer bakrova trihidroksiklorida. Bojom varira od smaragdne zelene do crno zelene. Pojavljuje se u izoliranim flekama češće nego kontinuirana površina.

⁵⁹ Paratakamit je praškasti, svijetlozeleni korozijski proizvod iz sekundarnog sloja koji se nalazi preko patine ili u jamicama ispod izvorne površine nastao pretvorbom nantokita. Klinoatakamit je sličan paratakamitu, međutim ima drugačiju kristalnu strukturu. Scott, D. A. (2002.) Copper and bronze in art, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, str. 122.-124.

Nečistoće također oslabljuju legure te omogućuju stvaranje površina s većim korozijskim potencijalom nego okolna što u konačnici dovodi do *pitting* korozije.

Korozija bakra započinje unutar njegove strukture po rubovima kristalnih zrna. Otapanjem bakra duž rubova zrna formira se kompaktni primarni kuprit (Cu_2O) koji zapunjava ta korodirana područja. Kako se korozija nastavlja, otopljeni bakar mora migrirati na površinu te se tamo taloži u obliku sekundarnog sloja kuprita. Vanjski sloj tog kuprita reagira s drugim spojevima iz okoline te se formiraju slojevi karbonata i klorida. Preostali bakar koji se nastavlja otapati može se taložiti ispod površine u obliku kuprita ili migrira na površinu te dodatno formira još deblju koru sekundarnog sloja.⁶⁰

Kada se dogodi da neka područja na predmetu korodiraju brže od drugih, na tim mjestima pojavljuju se kvržice ispod kojih su šuplje jamice. U nekim slučajevima ako ih je previše neće biti sačuvan koherentan oksidni sloj te će izvorna površina biti izgubljena.⁶¹

U slučaju olovnih bronci, olovo je u prisutno kao odvojena faza u obliku sitnih kuglica. S obzirom na to da ih okružuje bakar koji je naspram olova katodan dolazi do oksidiranja olova u karbonate i okside. Organske kiseline iz zemlje mogu preferabilno djelovati na olovnu fazu stvarajući bijeli sloj preko bronce.⁶²

Kod bakrenih slitina dolazi do preferirane selektivne korozije poznatije kao oplemenjivanje površine. Galvanski proces između dva različita metala događa se i unutar strukture slitina gdje se iz legure galvanskim otapanjem selektivno gube metalni ioni. No to se neće nasumično događati, već je određeno elektrokemijskom serijom. Primjerice zbog cinkovog jako negativnog redoks potencijala od $-0,783\text{ V}$, on će oksidirati prije bakra čiji je redoks potencijal $+0,340\text{ V}$. Kositar ima redoks potencijal $-0,136\text{ V}$ koji je znatno manji nego kod cinka te su zato bronce korozijski izdržljivije od mesinga.⁶³ U slučaju bronci doći će do gubitka kositra, destanifikacija, a kod mesinga do gubitka cinka, decinkifikacija. To rezultira ostatkom samo šupljikave matrice kristalnog bakra i oslabljenim fizičkim svojstvima. Primjerice mesing će uslijed tog procesa dobiti znatno ružičastiju boju. Korozija kositra rezultira nakupljanjem netopivog kositrenog oksida (SnO_2) koji usporava daljnji anodni

⁶⁰ Cronyn, J. M. Op. cit, str. 217.

⁶¹ Ibid, str. 218.

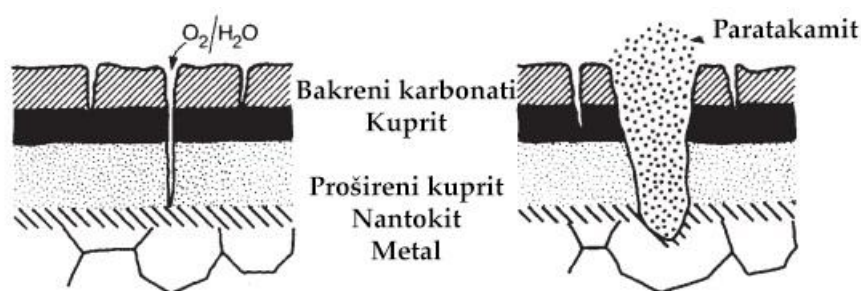
⁶² Scott, D. A. Op. cit, str. 15

⁶³ Ibid

proces destanifikacije. Najčešće se događa na predmetima od bakrenih slitina iz mora, ali nije isključeno niti na predmetima iskapanima iz zemlje.⁶⁴

4.2.3. Korozijski procesi nakon iskapanja

Predmeti su nakon iskopa uglavnom stabilni, a preostala metalna jezgra nastaviti će korodirati tek na RV većoj od 80%, ako zrak nije zagađen kloridima. No može se dogoditi da nakon iskopa predmeta, korozijske korice ispucavaju prilikom sušenja na zraku te će, ako je u dubini prisutan nantokit (CuCl), u doticaju s kisikom doći do raka bronce i na RV od 35 do 50%.⁶⁵



Slika 36. Deterioracija bakrenih slitina uzrokovana rakom bronce, izvor: Cronyn, J. M. (1990.) The elements of archaeological conservation, London-New York, Routledge, str. 227.

Rak bronce je progresivna deterioracija bakrenih slitina uzrokovana nantokitom u neposrednoj blizini metalne jezgre. Nantokit, zarobljen ispod kompaktne korozije je stabilan dok ne dođe u kontakt s kisikom i vlagom kada se pretvara u bakrov (II) klorid, paratakamit ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) i klorovodičnu kiselinu te se volumenom expandira. S obzirom na to da se nantokit nalazi u najdubljim slojevima, blizu metalne jezgre, prilikom nastajanja paratakamita većeg volumena stvara se tlak i fizički stres te razara slojeve iznad. Naposljetku izbija na površinu, a ako postoji preostala metalna jezgra oslobođeni kloridi nastavljaju koroziju.⁶⁶ Rak bronce može se prepoznati po svijetlo zelenim praškastim erupcijama na površini. Ovaj korozivni proces odnosi se samo kada su kloridi nakupljeni u blizini metalne površine, a ako predmet sadrži kloride u drugim korozivnim slojevima ne mora značiti da je podložan raku bronce.



⁶⁴ Rodgers, B. A. Op. cit, str. 110.

⁶⁵ Cronyn, J. M. Op. cit, str. 226

⁶⁶ Ibid, str. 226.-227.



Slika 37. Detalj erupcije paratakamita uslijed raka bronce, snimio: R. Erdelji 2022.

Osim raka bronce nakon iskopa kod bronci s velikim udjelom olova može doći i do formacije bijelih naslaga olovnog karbonata (PbCO_3) korozivnim djelovanjem organskih kiselina. Te kiseline mogu doći iz voskova, lakova, kemikalija za čišćenje, papira, kartona, drva, ljepila itd. S obzirom na to da se organske olovne soli zadržavaju, one nastavljaju reakciju te kroz nekoliko mjeseci u potpunosti pretvaraju metal u korozijske produkte.

4.3. Radovi na predmetima iz rimskog paljevinskog groba

4.3.1. Opis zatečenog stanja i preliminarna istraživanja

Iz paljevinskog groba sa istraživanja 2004. godine na lokalitetu Solin-zapadna nekropola obrađeno je više predmeta. Svi predmeti su okvirno datirani u 2. st, odnosno pripadaju vremenu rimskog carstva. Fotografski su dokumentirani, a vizualnim makroskopskim pregledom, zbog naslaga pepela i zemlje, nije se mogla točno utvrditi vrsta i funkcija predmeta. Stoga je bilo potrebno provesti istražno djelomično čišćenje do izvorne površine. Na taj način je ustanovljeno da je među predmetima bio: duži pleteni lančić u fragmentima od nekoliko centimetara i njemu pripadajući prstenasti okovi i spojnice, dva minijatura portreta, pinceta, razni čepovi i okov, najvjerojatnije sanduka. Svaki predmet je imao specifičnu situaciju, međutim ovdje je opisan postupak odabranih predmeta koji su imali različit stupanj konzervatorsko-restauratorske obrade.

Fragmenti pletenog lančića; ispod sloja pepela dobro je očuvana izvorna površina u kupritu, tenoritu i malahitu, a na nekim fragmentima se nalaze rastaljeni komadi stakla preostali nakon gorenja. Lančić nije svugdje jednake debljine što potencijalno omogućuje njegovo potpuno ili djelomično slaganje. Osim pletenog dijela uočeni su i fragmenti, kopče i prstenasti okovi koji su najvjerojatnije pripadali lančiću.

Dva minijatura portreta; Ispod debljeg sloja zbijenog pepela otkriveni su urezani ukrasi na izvornoj površini te se istražno čišćenje nastavilo s dodatnim oprezom. Ustanovljeno je kako do tada nepoznati predmet prikazuje ljudsko lice. Izvorna površina prvog portreta u daleko je boljem stanju te je očuvana većinski u sloju kuprita i tenorita.

Pinceta; Već prilikom makroskopskog vizualnog pregleda ustanovljeno je kako se radi o pinceti koja je fragmentirana u dva dijela. Istražnim čišćenjem pronađeni su ostaci kože, a izvorna površina očuvana je u kupritu i tenoritu prekrivnim tanjim slojem malahita.

Čep ili poklopac; Među predmetima bilo je više čepova ili poklopaca. Jedan od njih je fragmentirani u sedam dijelova. Izvornu površinu imao očuvanu u kupritu i tenoritu s tragovima malahita.

Okovi sanduka: Od dva gotovo jednaka okova, jedan je odlomljen te je sačuvana samo polovica, a drugi je cjelovit. Na mjestu šarke okova vidljiva je hrđa u sloju pepela što upućuje na prisustvo željeznih dijelova, a potvrđeno je istražnim čišćenjem, Prilikom istražnog čišćenja na cjelovitom okovu uočeni su tragovi obrade, ugravirani geometrijski ukrasi.

4.3.2. Konzervatorsko–restauratorska obrada

Kao što je spomenuto navedeni predmeti imali su različitu situaciju i problematiku stoga se i pristup i stupanje konzervatorsko-restauratorske obrade razlikuje. Prije radova predmeti su fotodokumentirani. Na svim predmetima započelo se s otkrivanjem izvorne površine predmeta, odnosno mehaničkim čišćenjem sekundarnih slojeva korozije. Izvedeno je mikropjeskarenjem pod mikroskopom sa staklenim perlama veličine 50 µm kao abrazivom pri niskom tlaku od 0,2 do 1,5 bara.



Slika 38. Fragmenti pletenog lančića prije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Fragmenti pletenog lančića imali su tanji sloj pepela i malahita u korozijskim sekundarnim slojevima, stoga je provedeno spomenuto mehaničko čišćenje. Prilikom čišćenja pronađeni su komadi stakla fuzirani na metal koji se nisu razdvajali kako se ne bi riskirala nova oštećenja. Fragmenti izrađeni od tankog metala, bez očuvane metalne jezgre, bili su nešto krhkiji te je uložena poseban oprez prilikom rukovanja njima. Eventualna puknuća krhkih dijelova odmah su zalijepljena cijanofiksom.



Slika 39. Detalj očišćene polovice jednog fragmenta, snimio: R. Erdelji 2022.

Sljedeći korak bilo bi lociranje gdje koji fragment pripada te njihovo lijepljenje, impregniranje, reintegracija estetske cjeline i lakiranje. To zahtijeva dodatne informacije i stručnije osoblje. Kako se u budućim radovima ne bi otežalo lijepljenje, fragmenti nisu lakirani već privremeno pohranjeni u zatvorena polietilenska pakiranja do daljnjih radova na njima.

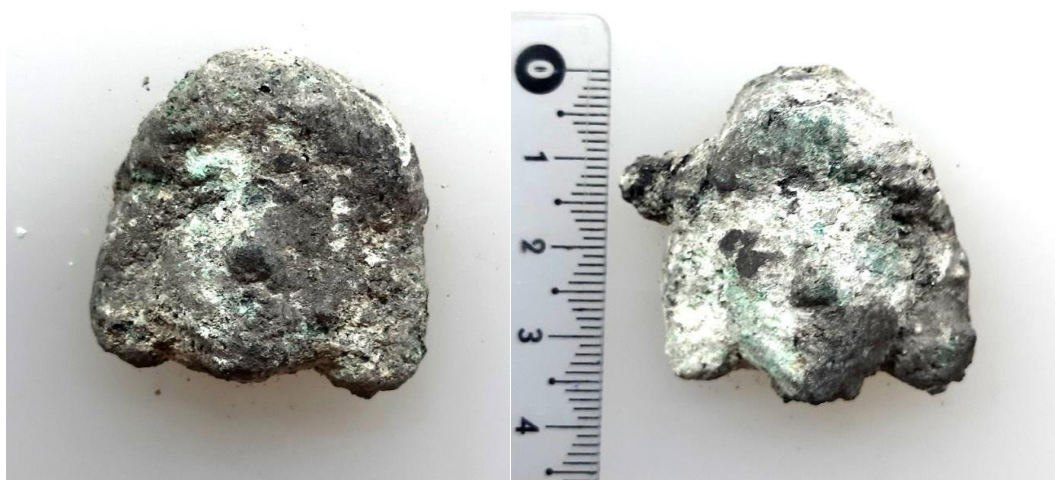


Slika 40. Fragmenti pletenog lančića iz kvadranta E prije i poslije radova, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 41. Fragmenti pletenog lančića iz kvadranta B prije i poslije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Dva minijatura portreta prekrivena debljim slojem pepela i malahita zahtijevali su samo čišćenje do izvorne površine. Iako slični izgledom i iz istog groba imali su potpuno različito očuvanu površinu. Već pri istražnom čišćenju uočeno je kako ova dva gotovo jednaka portreta imaju različito očuvanu površinu. Izvorna površina locirana je prema tragovima obrade.



Slika 42. Cjelina prvog (lijevo) i drugog (desno) portreta prije radova, prednja strana, snimio: R. Erdelji 2022.

Oba portreta mehanički su očišćena mikropjeskarnikom pod povećanjem, a na prvom, bolje očuvanom portretu metalnim strugačem uklonjene su sitne kvržice s površine lica iz estetskih razloga. Kao i mikropjeskarenje, to je izvedeno pod mikroskopom kako bi se izvorna površina što više očuvala. Tijekom zahvata nisu dodatno lijepljeni niti djelomično rekonstruirani. Na posljetku su tankim nanosom kista lakirani otopinom Paraloida B72 i mikrokristalnog voska Cosmoloid H80 u toluenu.



Slika 43. Cjelina prvog (lijevo) i drugog (desno) portreta uslijed istražnog čišćenja na pola, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 44. (lijevo) cjelina prvog portreta nakon čišćenja i struganja kvržica sa desne polovice, prednja strana i (desno) cjelina drugog portreta nakon radova, stražnja strana, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 45. Cjelina prvog (lijevo) i drugog (desno) portreta nakon radova, prednja strana, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 46. Cjelina pincete prije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Na pinceti prilikom istražnog čišćenja uočeni su tragovi kože te je daljnje mehaničko čišćenje provedeno uz niži tlak mikropjeskarnika i dodatni oprez. Ostaci kože konsolidirani su 3% otopinom Paraloida B72 u acetonu, nakon čega su ta područja prekrivena zubarskim silikonom kako bi se ostatak pincete mogao bolje dočistiti uz minimalno ugrožavanje ostataka kože.



Slika 47. Detalj ostataka kože na pinceti, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 48. Detalj konsolidiranja ostatka kože na pinceti, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 49. Detalj zaštite ostatka kože na pinceti zubarskim silikonom, snimio: R. Erdelji 2022.

Kada je pinceta dočišćena do izvorne površine istakao se jednostavni linijski ukras duž ruba pincete. Zubarski silikon je mehanički uklonjen te se moglo pristupiti lijepljenju fragmentiranog kraka. Najprije je pod mikroskopom pozicioniran i zalijepljen cijanofiksom, a potom je pukotina impregnirana epoksidnom smolom Araldit 2020 s dodatkom nekoliko pigmenta kako bi se uskladilo s bojom patine.



Slika 50. Detalj lijepljenja pincete cijanofiksom, snimio: R. Erdelji 2022.

S obzirom na to da je pukotina bila precizna te nije bilo puno mjesta za impregnaciju te kako ne bi došlo do ponovnog pucanja, s unutarnje strane pinceta je ojačana kompozitom epoksidne smole i staklene mrežice. Kako bi se dobila što sličnija tekstura izvornoj, višak suhe epoksidne smole obrušen je mikromotorom s gumenim nastavcima, a površina je ispjeskarena kako bi se dobio mat dojam. Postupak konzervatorsko-restauratorske obrade završen je lakiranjem pincete otopinom Paraloida B72 i mikrokrystalnog voska Cosmoloid H80 u toluenu.



Slika 51. Detalj dodavanja staklene mrežice kod impregnacije pincete, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 52. Cjelina pincete nakon radova, snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 53. Fragmenti poklopca prije lijepljenja, snimio: R. Erdelji 2022.

Čep ili poklopac sastojao se od sedam fragmenata između kojih su bile pukotine s malim razmakom. Nakon čišćenja do izvorne površine fragmenti su najprije pozicionirani te slijepljeni cijanofixom. Potom su pukotine impregnirane epoksidnom smolom Araldit 2020 s dodatkom pigmenata. Radi čvrstoće, ali i estetskog dojma napravljene su rekonstrukcije pukotina prema principu minimalne intervencije. Rekonstrukcije pukotina tonirane su mjestimično sukladno izvornoj površini u crnim i zelenim nijansama.



Slika 54. Poklopac nakon lijepljenja, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 55. Toniranje epoksidne smole za rekonstrukciju pukotina, snimio: R. Erdelji 2022.

Višak epoksidne smole nakon stvrdnjavanja uklonjen je mikromotorom s gumenim brusnim nastavcima, a površina je potom ujednačena s izvornom pomoću mikropjeskarnika. Predmet je lakiran otopinom Paraloida B72 i mikrokristalnog voska Cosmoloid H80 u toluenu.



Slika 56. Poklopac nakon radova prednja strana (lijevo) i stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 57. Cjelina okova prije radova, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

Na okovima škrinje, za razliku od drugih predmeta iz ovog groba, sekundarni sloj bio je nešto deblji i čvršći. Stoga je i tlak prilikom mikropjeskarenja bio nešto viši, a povećan je oprez na urezbarene geometrijske ukrase otkrivene prilikom istražnog čišćenja. Ukrasi se nalaze na prednjoj strani, a može ih se opisati kao geometrijski dijagonalni raster s točkama u sredini svakog romba.



Slika 58. Cjelina očišćenog okova na pola, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.



Slika 59. Detalj ukrasa i erupcije paratakamita na prednjoj strani okova, snimio: R. Erdelji 2022.

Na prednjoj strani uočena su i rupičasta oštećenja izvorne površine koja su sadržavala svjetlozeleni praškasti paratakamit što je upućivalo na rak bronce. S obzirom na ustanovljeni rak bronce za ovaj predmet bilo je potrebno provesti aktivnu stabilizaciju.



Slika 60. Detalj željeznog trna i ukrasa na stražnjoj strani, snimio: R. Erdelji 2022.

Na stražnjoj strani okova nalazi se ukras u obliku „X“ iznad kojeg je željezni trn. Međutim zbog galvanске korozije željezo je bilo u dosta lošijem stanju bez dobro očuvane izvorne površine. Čišćenje željeza nastavljeno je korundom uz dodatni oprez da se ne unište daleko mekši korozijski slojevi bakra. Nakon čišćenja započeto je s aktivnom stabilizacijom.



Slika 61. Cjelina okova nakon radova, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

4.3.3. Stabilizacija

Aktivna stabilizacija u slučaju bakrenih slitina provodi se dodavanjem inhibitora korozije. Inhibitori korozije djeluju tako da usporavaju koroziju stvarajući stabilne površinske filmove koji djeluju na anodnu, katodnu ili obje reakcije. Najčešće upotrebljavan inhibitor je benzotriazol (BTA) koji usporava katodnu reakciju kisika čineći film: Cu(I) BTA na metalnoj površini, Cu(II) BTA na kupritu, te Cu(BTA)Cl i Cu(II) BTA na nantokitu, dok na paratakamitu formira Cu(II) BTA ako je otopina BTA u vodi.⁶⁷

Najprodornije se nanosi potapanjem predmeta u otopinu benzotriazola u etanolu ili vodi uz djelomični vakuum kako bi se osigurao prodor u dublje slojeve. To omogućuje da se tretman provede i prije čišćenja i uklanjanja sekundarnih korozijskih produkata. Otopina također može biti u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini i kalcijevom hidroksidu, međutim u praksi se najčešće koristi 3% otopina BTA u etanolu zbog najveće efikasnosti. Preporuča se natapanje u

⁶⁷ Scott, D. A. Op. cit, str. 377.-380.

trajanju od 24 sata. Često je postupak potrebno ponoviti više puta za bolje rezultate. Ako je prisutna veća količina nantokita u predmetu, potrebno ga je prethodno potopiti u otopinu natrijevog karbonata kako bi se podigla pH vrijednost te tako formirati kvalitetniji film. Nije preporučljivo koristiti istu otopinu BTA više puta.

Nakon tretmana s predmeta je etanolom ili acetonom potrebno isprati višak BTA kristala te ga nakon sušenja lakirati kako bi ga se osiguralo od novih zagađenja i spriječila oštećenja BTA filma. Također BTA je osjetljiv na UV svjetlost stoga je lakiranje preporučljivo izvesti komercijalnim lakom Incralac⁶⁸ koji u sebi sadrži i količinu BTA. Nakon lakiranja predmete je moguće čuvati na RV do 70%, ali je potrebna periodična kontrola te nakon nekoliko godina ponoviti tretman.⁶⁹

U radu s benzotriazolom svakako treba voditi brigu o njegovoj toksičnosti i potrebno je poduzeti sve mjere opreza kako bi se spriječilo eventualno trovanje. Najbolje je koristiti ga u digestoru, uz obaveznu upotrebu rukavica i zaštitnih maski. Iako postupak u suštini nije reverzibilan s obzirom na to da se kemijski veže s korozivskim produktima, ne utječe na estetski izgled predmeta. Osim BTA postoje i drugi efikasni inhibitori korozije. Za jako velike predmete gdje je patina narušena lakom bronce stabilnost se može postići uklanjajući paratakamit iz jamica te otkriveni nantokit tretirati srebrnim oksidom (Ag_2O) kako bi se stvorio sloj srebrnog klorida i tako izolirao od atmosferskog utjecaja.⁷⁰

ATM punim imenom 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole je heterociklični inhibitor korozije topiv u toploj vodi i etanolu taloži se na nantokitu čineći polimerni film. Bolje djeluje u kiselim sredinama te se stoga miješa s 5% limunskom kiselinom. Iako efektivno izvlači klor ostavlja teško uklonjive naslage stoga ga treba koristiti s oprezom. Potrebna su dodatna istraživanja za ovaj inhibitor korozije.⁷¹

Spomenuti okov zbog prisutnosti raka bronce podvrgnut je procesu aktivne stabilizacije natapanjem u 3% otopini BTA u etanolu. Nakon 48 sati predmet je izvađen iz otopine te ispran etanolom kako bi se uklonio višak BTA s površine. Kada je ispario sav etanol, praškasti paratakamit je konsolidiran 3% otopinom Paraloida B72 u acetonu, a predmet je lakiran te spremljen u polietilensko pakiranje.

⁶⁸ otopina Paraloida B44, BTA i UV stabilizatora u toluenu, sadrži ukupno 15% krute tvari. Topiv je i uklanja se ksilenom

⁶⁹ Cronyn, J. M. Op. cit, str. 227.- 228.

⁷⁰ Ibid, str. 229.

⁷¹ Scott, D. A. Op. cit, str. 381.-382.



Slika 62. Proces natapanja okova u otopini benzotriazola, snimio: R. Erdelji 2022.

4.3.4. Preventivne mjere zaštite

Preventivne mjere zaštite nakon tretmana, kako kod željeza tako i kod bakrenih slitina, odnose se na kontroliranje mikroklimatskih uvjeta. Vlaga zraka u tim uvjetima morala bi biti između 35 i 55%, a temperatura 16 do 23 °C.⁷² Posebnu pozornost treba obratiti na vrstu pakiranja u kojima su predmeti pohranjeni zbog osjetljivosti bakrenih slitina, posebice na kiseline, lužine, amonijak, kloride i sulfidne plinove. Savjetuje se uporaba pakiranja od polietilena. Ukoliko neki predmeti imaju rak bronce, potrebno ih je pohraniti u odvojene kutije s vlagom ispod 35%.

⁷² Burke, M. Op. cit, str. 6.

5. ZAKLJUČAK

Konzerviranje i restauriranje arheološkog metala je kompleksna tema koja zahtjeva interdisciplinarni pristup. Svakome predmetu treba pristupati jedinstveno, a kako bi se bolje moglo pristupiti radu potrebno je razumijevati kemijske i fizičke procese koji su se događali i koji će se događati na predmetu. Korozijskim procesima metali prelaze u svoje stabilnije mineralno stanje te se predmeti izvana prema unutra djelomično ili potpuno transformiraju u te minerale. Na taj način formira se mineralizirana izvorna površina. Može se reći kako je izvorna površina najbitniji dio metalnog predmeta jer sadrži najviše podataka; ukrase, tragove obrade i korištenja, moguće ostatke organskih materijala poput tkanine, drva, kože i sl. koji su od izuzetne važnosti za kasniju arheološku determinaciju predmeta. Stoga je iznimno bitno prilikom konzerviranja i restauriranja prvenstveno locirati i očistiti, a zatim i sačuvati izvornu površinu. Ovaj rad fokusiran je na željezo i bakrene slitine, a lociranje izvorne površine na njima se u osnovi previše ne razlikuje. No, dok se kod željeza izvorna površina često može relativno lako prepoznati po sloju kompaktnog crno-smeđeg magnetita, u slučaju bakrenih slitina zbog mogućih različitih nijansi izvorne površine, to često nije jednostavno.

Arheološki predmeti od metala najčešće su muzejski primjerci stoga je i pristup konzerviranju i restauriranju muzejski. Treba ukloniti ili izolirati aktivne štetne tvari, koje su najčešće kloridi, postupcima aktivne stabilizacije. U slučaju željeza najefektivnije je odsoljavanje alkalno sulfitnom metodom, a za bakrene slitine dodaje se inhibitor korozije benzotriazol. Prilikom rekonstrukcija nedostajućih dijelova treba se voditi pravilom minimalne intervencije. Strani materijali poput epoksida, konsolidanta i inhibitora treba dodavati prvenstveno radi postizanja kemijske i fizičke stabilnost, no često i radi postizanja estetske cjelovitosti neophodne za izlaganje. Kako korozijske procese nije moguće zaustaviti već samo usporiti, održavanje pogodnih mikroklimatskih uvjeta u čuvaonicama i izložbenim prostorima te sistematska kontrola obrađenih predmeta ključna je za njihovo očuvanje.

6. POPIS LITERATURE

6.1. Popis korištenih knjiga i znanstvenih članaka

Burke, M. (2002.) NPS Museum Handbook, Part I, Appendix O: Curatorial care of metal objects, str. 6.

Cronyn, J. M. (1990.) The elements of archaeological conservation, London-New York, Routledge

Keene, S., Orton, C. (1985.) Stability of Treated Archaeological Iron: An Assessment, Studies in Conservation, Vol. 30, No. 3, pp. 136-142

Lovrić, J. (2020.) Desalinizacija arheoloških željeznih predmeta alkalno-sulfitnim postupkom, Arheološki muzej Zadar, stručni članak

MacLeod, I. D. (1987.) Conservation of Corroded Copper Alloys: A Comparison of New and Traditional Methods for Removing Chloride Ions, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Studies in Conservation, Vol. 32, No. 1, pp. 25-40

Merk, L. E. (1981.) The Effectiveness of Benzotriazole in the Inhibition of the Corrosive Behaviour of Stripping Reagents on Bronzes, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Studies in Conservation, Vol. 26, No. 2, pp. 73-76

North, N. A., Pearson, C. (1975.) Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron, Perth, Western Australian Museum

Perković Gjurašin, E. (2016.) Konzerviranje i restauriranje željeznih keltskih mačeva s lokaliteta Zvonimirovo - Veliko polje, Portal, No. 7, str. 7-12

Rodgers, B. A. (2004) The Archaeologist's Manual for Conservation - A Guide to Non-toxic, Minimal Intervention, New York, Kluwer Academic Publishers

Scott, D. A. (2002.) Copper and bronze in art, Los Angeles, The Getty Conservation Institute

Turgoose, S. (1982.) Post-Excavation Changes in Iron Antiquities, Studies in conservation, vol 27. No 3. pp. 97-101, International institute for Conservation of Historic and Artistic Work

Watkinson, D. (2010.) Measuring effectiveness of washing methods for corrosion control of archaeological iron: problems and challenges, Institute of materials, minerals and mining, Cardiff

Watkinson, D., Rimmer, M. B. Kergourlay, F. (2013.) Alkaline desalination techniques for archaeological iron, Cardiff university

6.2. Popis korištenih mrežnih stranica

<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=44939>

<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=33255>

7. ŽIVOTOPIS

Robert Erdelji, rođen je 3. lipnja 1998. u Vinkovcima. Srednju školu primijenjene umjetnosti i dizajna Osijek završava 2017. godine kada dobiva drugu nagradu Sveučilišta u Osijeku za najbolji rad maturanata. Iste godine upisuje studij Konzerviranje i restauriranje umjetnina na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu. Od skupnih izložbi sudjelovao je na: 4. hrvatskom međunarodnom trijenalu autoportreta s radom „Rezolucija identiteta“, na 2. Samoborskom salonu s radom „Rođenje skulpture“, 2020. godine na Antisalonu u Zagrebu sa radom „Drowning artist“, 5. Hrvatskom međunarodnom trijenalu autoportreta s radom „ljuštura“ 2021. Godine, te na Antisalonu 2022. godine s radom „Hotel parasite“. U prosincu 2022. Izlaže na samostalnoj izložbi „Karike društva“ u galeriji Šira. Godine 2018. izrađuje tri javna spomenika, prvim ravnateljima Osječkog Crvenog križa, položena u Orahovici. Akademske godine 2019./2020. dobitnik je rektorove nagrade Sveučilišta u Zagrebu za timski znanstveni i umjetnički rad „Novo lice starog sveca-rekonstrukcija barokne kamene skulpture sv. Mihaela“.

8. IZJAVA O AUTORSTVU

Na temelju članka 74. statuta Sveučilišta u Zagrebu izjavljujem da sam autor diplomskog rada pod naslovom „Konzervatorsko-restauratorska obrada arheoloških metalnih predmeta,,

U Zagrebu 19. rujna 2023.

Robert Erdelji

Potpis

9. PRILOZI

9.1. Fotografska dokumentacija



Slika 63. Cjelina mača s koricama, fotogrametrijski snimak nakon radova, strana B, snimio: F. Brajković 2023.



Slika 64. Cjelina mača s koricama, fotogrametrijski snimak nakon radova, obje strane odozgo, snimio: F. Brajković 2023.

9.2.1. Popis fotografija

Slika 1. Detalj tragova kože na pinceti (snimio: R. Erdelji, 2022.)

Slika 2. Cjelina željezne alatke prije i nakon nanošenja tanina na prečišćene dijelove s ciljem površinske zaštite i postizanja estetske cjelovitosti predmeta, snimio: R. Erdelji, 2022.

Slika 3. Položaj izvorne površine u različitim stupnjevima korozije, izvor: Cronyn, J. M. (1990.) The elements of archaeological conservation, London-New York, Routledge, str. 182.

Slika 4. Detalj mineraliziranog drva u glavi motike, (snimio: R. Erdelji 2022.)

Slika 5. Tragovi kositra na željeznoj kopči, (snimio: R. Erdelji 2022.)

Slika 6. Detalj očišćenog željeznog lima na pola (snimio: R. Erdelji 2022.)

Slika 7. Cjelina umba štita, in situ blok, zatečeno stanje (snimio D. Doračić 2022.)

Slika 8. Detalj umba štita, in situ blok, zatečeno stanje, lijeva strana (snimio D. Doračić 2022.)

Slika 9. Detalj umba štita, in situ blok, zatečeno stanje, desna strana (snimio D. Doračić 2022.)

Slika 10. Detalj fragmenata odvojenih od in situ bloka, zatečeno stanje (snimio D. Doračić 2022.)

Slika 11. Detalj omekšavanja zemlje na in situ bloku pomoću etanola (snimio: R. Erdelji 2022.)

Slika 12. Detalj impregnacije pukotina smolom na umbu, (snimio: R. Erdelji 2022.)

Slika 13. Detalj mehaničkog čišćenja fragmenta umba mikropjeskarnikom (snimio: R. Erdelji, 2022.)

Slika 14. Lociranje fragmenata na cjelini umba (snimio: R. Erdelji, 2022.)

Slika 15. Cjelina umba tijekom impregnacije i djelomične rekonstrukcije pukotina, snimio: R. Erdelji, 2022.

Slika 16. Cjelina umba štita u procesu slaganja, snimio: R. Erdelji, 2022.

Slika 17. Detalj armiranja epoksidne smole na umbu štita (snimio: R. Erdelji, 2022.)

Slika 18. Privremeno pričvršćivanje letvice na stražnju stranu pomoću zubarskog silikona, snimio R. Erdelji 2022.

Slika 19. Cjelina umba lakiranog do pola, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 20. fotogrametrijski snimak cjeline prednje strane umba nakon radova, snimio: F. Brajković 2023.

Slika 21. 3D vizualizacija nedostajućih dijelova umba štita, izradio: B. Erdelji 2023.

Slika 22. detalj fragmenata korica mača prije radova, snimio: D. Doračić 2022.

Slika 23. Postavljanje željeznih predmeta u kupku za odsoljavanje, snimila: I. Mlinarić 2021.

Slika 24. Detalj najvećeg fragmenta mača očišćenog na pola, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 25. Cjelina mača s koricama nakon čišćenja, snimio: D. Doračić 2022.

Slika 26. Detalj pojase kopče sa korica mača, snimio: D. Doračić

Slika 27. Detalj ukrasa na početku korica mača, snimio: D. Doračić

Slika 28. Cjelina mača nakon slaganja, bez korica, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 29. Detalj armiranja smole staklenim vlaknima na maču, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 30. Detalj brušenja smole mikromotorom, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 31. Proces spajanja korica na sječivo mača, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 32. Cjelina mača nakon slaganja korica, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 33. Cjelina mača s koricama, fotogrametrijski snimak nakon radova, obje strane odozgo, snimio: F. Brajković 2023.

Slika 34. Brončani portret iz rimskog paljevinskog groba, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 35. Tijek korozije bakrenih slitina, izvor: J. M. Cronyn The elements of archaeological conservation 218. str

Slika 36. Deterioracija bakrenih slitina uzrokovana rakom bronce, izvor: J. M. Cronyn The elements of archaeological conservation 227. str

Slika 37. Detalj erupcije paratakamita uslijed raka bronce, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 38. Fragmenti pletenog lančića prije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 39. Detalj očišćene polovice jednog fragmenta, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 40. Fragmenti pletenog lančića iz kvadranta E prije i poslije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 41. Fragmenti pletenog lančića iz kvadranta B prije i poslije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 42. Cjelina prvog (lijevo) i drugog (desno) portreta prije radova, prednja strana, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 43. Cjelina prvog (lijevo) i drugog (desno) portreta uslijed istražnog čišćenja na pola, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 44. (lijevo) cjelina prvog portreta nakon čišćenja i struganja kvržica sa desne polovice, prednja strana i (desno) cjelina drugog portreta nakon radova, stražnja strana, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 45. Cjelina prvog (lijevo) i drugog (desno) portreta nakon radova, prednja strana, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 46. Cjelina pincete prije radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 47. Detalj ostataka kože na pinceti, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 48. Detalj konsolidiranja ostatka kože na pinceti, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 49. Detalj zaštite ostatka kože na pinceti zubarskim silikonom, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 50. Detalj lijepljenja pincete cijanofiksom, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 51. Detalj dodavanja staklene mrežice kod impregnacije pincete, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 52. Cjelina pincete nakon radova, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 53. Fragmenti poklopca prije lijepljenja, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 54. Poklopac nakon lijepljenja, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 55. Toniranje epoksidne smole za rekonstrukciju pukotina, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 56. Poklopac nakon radova prednja strana (lijevo) i stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 57. Cjelina okova prije radova, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 58. Cjelina očišćenog okova na pola, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 59. Detalj ukrasa i erupcije paratakamita na prednjoj strani okova, snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 60. Detalj željeznog trna i ukrasa na stražnjoj strani, snimio: R. Erdelji 2022.

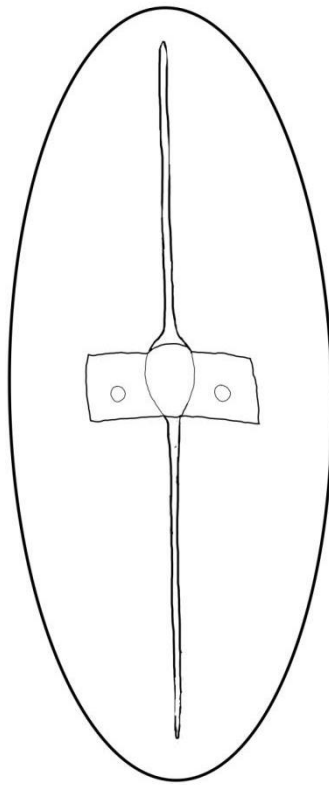
Slika 61. Cjelina okova nakon radova, prednja strana (lijevo), stražnja strana (desno), snimio: R. Erdelji 2022.

Slika 62. Proces natapanja okova u otopini benzotriazola, snimio: R. Erdelji 2022

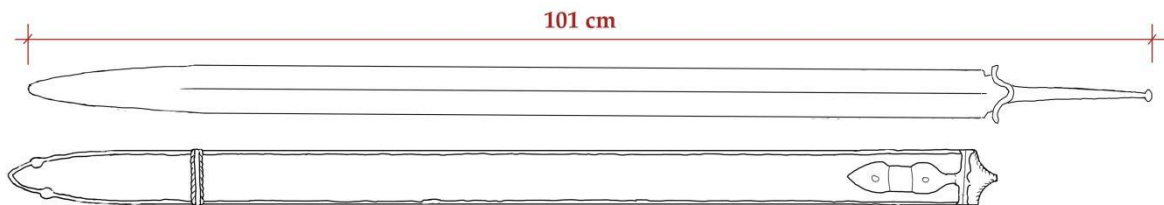
Slika 63. Cjelina mača s koricama, fotogrametrijski snimak nakon radova, strana B, snimio: F. Brajković 2023.

Slika 64. Cjelina mača s koricama, fotogrametrijski snimak nakon radova, obje strane odozgo, snimio: F. Brajković 2023.

9.3. Grafički prilozi



Grafički prilog 1. Prikaz moguće rekonstrukcije keltskog štita, prednja strana. Izradio: R. Erdelji 2023.



Grafički prilog 2. Prikaz grafičke rekonstrukcija mača s koricama prije ritualnog savijanja uslijed pokapanja. Izradio: R. Erdelji 2023.

9.3.1. Popis grafičkih priloga

Grafički prilog 1. Prikaz moguće rekonstrukcije keltskog štita, prednja strana. Izradio: R. Erdelji 2023.

Grafički prilog 2. Prikaz grafičke rekonstrukcija mača s koricama prije ritualnog savijanja uslijed pokapanja. Izradio: R. Erdelji 2023.

10.ZAHVALA

Zahvaljujem se svim profesorima Odsjeka za konzerviranje i restauriranje umjetnina Akademije likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu na trudu i prenesenom znanju tijekom studija. Osim profesorima, zahvaljujem se i osoblju odsjeka koji su tijekom studija uvijek ljubazno pomagali i izlazili u susret.

Zahvaljujem se mentoru doc. Dr. sc. Domagoju Šatoviću na uloženom trudu i vremenu na provedenim znanstvena istraživanja i konzultacijama. Također zahvaljujem se komentoru, konzervatoru-restauratoru savjetniku Damiru Doračiću na profesionalnom stručnom vodstvu te prenošenju teorijskog i praktičnog znanja.

Zahvaljujem se Arheološkom muzeju u Zagrebu za ustupanje prostora i resursa za izvođenje praktičnog dijela ovoga rada, također zahvaljujem se svom osoblju muzeja koje mi je prilazilo u pomoć od savjeta do otključavanja vrata, posebice Ivani Mlinarić za pomoć s prikupljanjem uzoraka.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci tijekom cijelog studija.

Na posljetku zahvaljujem se Hrvatskim željeznicama što njihova putovanja dugo traju, u tom vremenu napisan je najveći dio ovog rada.