

Primjena spektroskopskih metoda u karakterizaciji produkata na rimskim kovanicama i prijedlog konzervatorsko-restauratorskih radova

Gracin, Judita

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Academy of Fine Arts / Sveučilište u Zagrebu, Akademija likovnih umjetnosti**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:215:653397>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Academy of Fine Arts in Zagreb](#)



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

Judita Gracin

**PRIMJENA SPEKTROSKOPSKIH METODA U KARAKTERIZACIJI
KOROZIJSKIH PRODUKATA NA RIMSKIM KOVANICAMA I
PRIJEDLOG KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKIH RADOVA
DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Judita Gracin

**PRIMJENA SPEKTROSKOPSKIH METODA U KARAKTERIZACIJI
KOROZIJSKIH PRODUKATA NA RIMSKIM KOVANICAMA I PRIJEDLOG
KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKIH RADOVA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Vladan Desnica
Komentor: izv. prof. dr. sc. Domagoj Šatović

Zagreb, rujan 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

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

Smjer:	slikarstvo
Područje:	konzerviranje i restauriranje
Polje:	
Naslov diplomskog rada:	Primjena spektroskopskih metoda u karakterizaciji korozijskih produkata na rimskim kovanicama i prijedlog konzervatorsko-restauratorskih radova
Studentica:	Judita Gracin
Matični broj kandidata:	
Mentor:	red. prof. dr. sc. Vladan Desnica
Komentor:	izv. prof. dr. sc. Domagoj Šatović
Broj stranica:	107
Broj fotografija:	101
Broj tablica:	10
Broj grafičkih prikaza:	12
Prilozi:	2
Ključne riječi:	rimski novac, spektroskopske analize, korozija, konzervacija-restauracija FT-IR, XRD, XRF
Datum obrane:	17. 9. 2024.
Povjerenstvo za diplomski ispit:	prof. mr. art. Suzana Damiani izv. prof. art. Ana Božičević prof. mr. art. Andrej Aranicki (doc. art. Barbara Horvat Kavazović)

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

SAŽETAK

Ovaj diplomski rad istražuje primjenu spektroskopskih metoda u karakterizaciji korozivskih produkata na 14 rimskih kovanica s dva različita nalazišta, s ciljem razvoja prijedloga optimalnih konzervatorsko-restauratorskih radova. Rad je podijeljen u tri glavna dijela.

Prvi dio, *Materijali i metode*, pruža opsežnu teorijsku pozadinu potrebnu za potpuno razumijevanje problematike istraživanja. Obuhvaća povijesni kontekst rimskog novca kao artefakata te numizmatičku analizu kovanica koje su predmet istraživanja. Zatim se obrađuje važnost i princip funkcioniranja spektroskopskih analiza koje su korištene u ovom istraživanju. U posljednjem teorijskom bloku objašnjeni su korozivski procesi specifični za bronce od kojih su izrađene kovanice te su predstavljeni načini njihove kontrole u konzervatorsko-restauratorskoj struci.

Drugi dio rada čine opsežna konzervatorsko-restauratorska i prirodoslovna istraživanja provedena na kovanicama, koja obuhvaćaju detaljnu dokumentaciju s izradom 3D modela kovanica, određivanje gustoće te FT-IR, XRD i XRF analiza izvedenih na odabranim kovanicama. Na temelju rezultata analiza identificirani su različiti korozivski produkti, među kojima nisu pronađeni štetni kloridi.

U trećem dijelu, na temelju rezultata prethodnih analiza, razvijen je prijedlog konzervatorsko-restauratorskih radova. U raspravi i zaključku istaknuti su najveće spoznaje, kao i nedostaci te su ponuđene preporuke za daljnja istraživanja i primjene u struci.

Istraživanje naglašava važnost interdisciplinarnog pristupa koji s konzervacijom-restauracijom kombinira numizmatiku, arheologiju i prirodne znanosti kako bi se osiguralo optimalno očuvanje ovih povijesnih artefakata. Studija zaključuje da napredne spektroskopske tehnike mogu značajno doprinijeti boljem razumijevanju korozivskih procesa te razvoju učinkovitijih metoda za konzervaciju rimskih kovanica.

Ključne riječi: rimski novac, spektroskopske analize, korozija, konzervacija-restauracija, FT-IR, XRD, XRF

SUMMARY

This master thesis investigates the application of spectroscopic methods in the characterization of corrosion products on 14 Roman coins from two different sites and, based on the findings, suggests optimal conservation and restoration treatments. The paper is divided into three main parts.

The first part provides the extensive theoretical background necessary for a full understanding of the research issue. It includes the historical context of Roman coins as artifacts and the numismatic analysis of the coins that are the subject of research. Furthermore, the importance and principle of functioning of the spectroscopic analyzes used in this research are discussed. In the last theoretical block, the corrosion processes specific to the bronzes are explained so as the methods of their control in the conservation profession are presented.

The second part of the thesis consists of extensive conservation-restoration research carried out on the coins, which includes detailed documentation with the creation of 3D models of all the 14 coins, density measurements and FT-IR, XRD and XRF analyzes performed on selected coins. Based on the results of the analysis, various corrosion products were identified, among which no harmful chlorides were found.

In the third part, based on the results of previous analyses, a proposal for conservation-restoration treatments was developed.

The research highlights the importance of an interdisciplinary approach combining numismatics, archaeology, natural sciences and conservation-restoration to ensure the optimal preservation of these historic artifacts. The study concludes that advanced spectroscopic techniques can significantly contribute to a better understanding of corrosion processes and the development of more effective methods for the conservation of Roman coins.

Keywords: Roman coins, spectroscopic analyzys, corrosion, conservation-restoration, FT-IR, XRD, XRF

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. MATERIJALI I METODE	2
2. 1. Povijesno-umjetnička analiza	2
2. 1. 1. Osnovni podaci o kovanicama.....	2
2. 1. 2. Povijesni kontekst.....	5
2. 1. 3. Konstantinova dinastija	6
2. 1. 4. Razvoj rimskog novca	7
2. 1. 5. Dizajn rimskih kovanica.....	9
2. 1. 6. Tehnologija kovanja kovanica.....	11
2. 1. 7. AE kovanice u 4. stoljeću.....	12
2. 1. 7. 1. Sastav <i>AE</i> kovanica u 4. stoljeću.....	12
2. 1. 8. Hrvatsko tlo u antičko doba.....	13
2. 1. 8. 1. Kovnica Siscia.....	14
2. 1. 8. 2. Arheološko nalazište Varaždinske toplice - <i>Aquae Iasae</i>	16
2. 1. 9. Numizmatička analiza	19
2. 1. 9. 1. Kovanica B7 - <i>Fel tempere reparatio</i>	21
2. 1. 9. 2. Kovanica B9 - <i>Vota</i>	22
2. 1. 9. 3. Kovanica B10 - <i>Victoria</i>	23
2. 1. 9. 4. Kovanice B11 i B13- <i>Gloria Exercitvs</i>	24
2. 2. Uzroci i kontrola propadanja bronce	25
2. 2. 1. Bakar i bronca	25
2. 2. 2. Korozija	26
2. 2. 2. 1. Korozivni produkti bronce	27
2. 2. 2. 2. Konzervacija i tretiranje korozije na brončanim artefaktima	34
2. 3. Instrumentalne analize.....	38
2. 3. 1. Važnost instrumentalnih analiza u očuvanju kulturne baštine	38
2. 3. 2. Uvod u spektroskopiju.....	39
2. 3. 2. 1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	41
2. 3. 2. 2. Rentgenska fluorescentna analiza (XRF)	43
2. 3. 2. 3. Rentgenska difrakcija (XRD)	44

3. KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKA I PRIRODOSLOVNA ISTRAŽIVANJA	45
3. 1. Opis zatečenog stanja	45
3. 1. 1. Skupina A	45
3. 1. 2. Skupina B	47
3. 2. Dokumentacija	49
3. 2. 1. Fotodokumentacija	49
3. 2. 2. Izrada 3-D modela	50
3. 3. Osnovna mjerenja	51
3. 3. 1. Mjerenje gustoće	52
3. 4. Spektroskopske metode i rezultati mjerenja	54
3. 4. 1. Obrazloženje metoda i odabira uzoraka	54
3. 4. 2. XRF	55
3. 4. 2. 1. Instrumentalni parametri	55
3. 4. 2. 2. Rezultati mjerenja.....	55
3. 4. 2. 3. XRF skeniranje poprečnog presjeka.....	56
3. 4. 3. FT-IR	57
3. 4. 3. 1. Instrumentalni parametri	57
3. 4. 3. 2. Rezultati mjerenja.....	58
3. 4. 4. XRD.....	59
3. 4. 4. 1. Instrumentalni parametri i priprema uzorka	59
3. 4. 4. 2. Rezultati analiza	60
3. 4. 5. Interpretacija rezultata	61
4. PRIJEDLOG RADOVA	64
4. 1. Čišćenje	64
4. 2. Stabilizacija i konsolidacija	64
4. 3. Skladištenje	65
5. RASPRAVA	66
6. ZAKLJUČAK	67
7. ŽIVOTOPIS	68
7. 1. Izjava o autorstvu	69
8. PRILOZI	70
8. 1. Dokumentacija	70
8. 1. 1. Kovanica A1	70

8. 1. 2. Kovanica A2.....	71
8. 1. 3. Kovanica A3.....	73
8. 1. 4. Kovanica A4.....	74
8. 1. 5. Kovanica A5.....	76
8. 1. 6. Kovanica A6.....	77
8. 1. 7. Kovanica B7.....	78
8. 1. 8. Kovanica B8.....	80
8. 1. 9. Kovanica B9.....	82
8. 1. 10. Kovanica B10.....	83
8. 1. 11. Kovanica B11.....	85
8. 1. 12. Kovanica B12.....	87
8. 1. 13. Kovanica B13.....	88
8. 1. 14. Kovanica B14.....	90
8. 2. Rezultati laboratorijskog istraživanja (analitičke metode)	92
8. 2. 1. XRF.....	92
8. 2. 2. FT-IR.....	94
8. 2. 3. XRD.....	97
9. POPIS SLIKA.....	98
10. POPIS TABLICA I GRAFIČKIH PRIKAZA	102
11. POPIS LITERATURE.....	103
12. ZAHVALA.....	106

1. UVOD

Rimski novac je već desetljećima predmet istraživanja numizmatičara, povjesničara, arheologa, restauratora i mnogih drugih stručnjaka zbog povijesne vrijednosti koju nosi. Kovanice koje su nekada služile kao sredstvo razmjene, danas su kulturno-povijesna svjedočanstva koje omogućuju bolje razumijevanje razvoja antičkog društva kroz stoljeća, kao i dataciju važnih povijesnih događaja.

Zbog velikog interesa znanstvenika, ali i amatera, uistinu postoji bogatstvo dostupne literature na temu antičkog novca, ali ona često sadrži nepouzdana informacije i kontradiktornosti. Iz tog razloga, potreba za daljnjim istraživanjima i dalje postoji, pogotovo u konzervatorsko-restauratorskoj struci koja se neprestano razvija i čiji tempo literatura ponekad teško prati. Tretiranje kompleksne degradacije metalnih artefakata zahtijeva široki spektar znanja i vještina koje ponekad i izlaze iz okvira konzervacije i restauracije. Upravo taj multidisciplinarni pristup bit će ključan u radu na dvije skupine carskog rimskog novca s različitim tipovima korozivskih naslaga koje su predmet ovog istraživanja.

Sami diplomski rad se temelji na važnosti istraživačkih radova u pripremi planova konzervatorsko-restauratorskih radova. U ovom slučaju posebno se naglašava vrijednost multianalitičkog pristupa kako bi se što preciznije karakterizirali korozivski produkti. Naime, korištenje različitih spektroskopskih metoda omogućuje identifikaciju spojeva koji su prisutni na predmetu što je ključno kako za procjenu njegove autentičnosti i podrijetla, tako i za utvrđivanje stabilnosti objekata. Time se omogućuje maksimalno informirano donošenje odluka za razvoj strategije konzervatorsko-restauratorskih radova i postavljanja optimalnog okruženja za skladištenje.

2. MATERIJALI I METODE

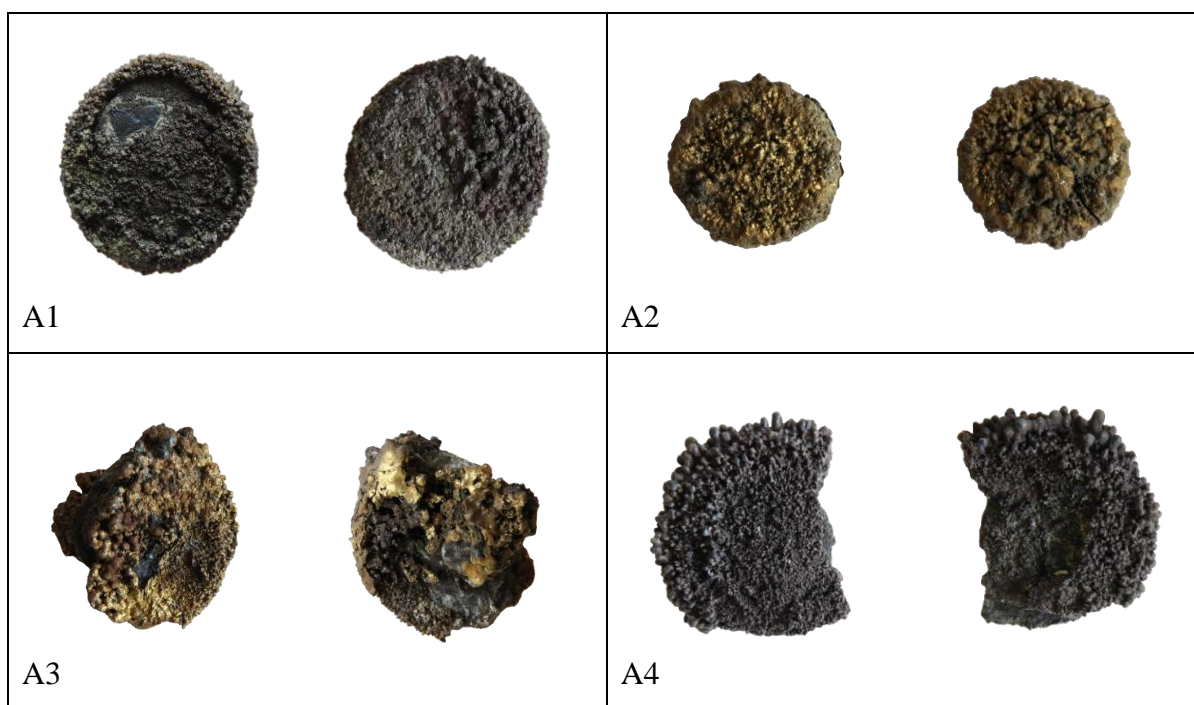
2. 1. Povijesno-umjetnička analiza

2. 1. 1. Osnovni podaci o kovanicama

Predmeti istraživanja ovog rada su 14 rimskih kovanica s dva različita nalazišta i s različitim tipovima oštećenja prema čemu su podijeljene u dvije skupine. U poglavlju Zatečeno stanje te Prilozima na kraju rada bit će detaljnije opisani i prikazani detalji o svakoj pojedinoj kovanici.

Kovanice skupine A (Tablica 1.) nađene su na arheološkom nalazištu Varaždinske toplice, točnije u bazenu s termalnom vodom te su u vlasništvu arhiva Arheološkog muzeja u Zagrebu. Skupinu čini 6 kovanica od kojih su kovanice A1-A4 zbog tih specifičnih uvjeta stvorile tvrdu korozivsku koru tamno sive do zlatnožute boje. Kovanice A5 i A6 nemaju formiranu korozivsku koru, već je vidljiva njihova originalna površina prekrivena tamnom patinom s mjestimičnim zelenkastim područjima i bakrenim odsjajem. Nepravilnog su oblika i grube površine na kojoj se mogu iščitati reljefni prikazi.

Tablica 1. Kovanice skupine A





Prema klasifikaciji rimskih brončanih kovanica A5 i A6 pripadaju AE4 denominaciji jer su manji od 17 mm.¹ Kovanicama A1-A4 nije dodijeljena denominacija jer se ne poznaju granice njihove originalne površine.

Skupina B se sastoji od osam kovanica iz privatnog vlasništva (Tablica 2.). O njihovom podrijetlu ne zna se mnogo. Poznata je samo informacija da su nađene detektorom metala na privatnoj zemlji (oranici) u blizini Osijeka na dubini od 70ak centimetara. Ove kovanice prekrivaju patine od zeleno-plave boje do crvenkasto-smeđe boje te su u različitim stupnjevima očuvanosti. Ipak, na svakoj kovanici prikaz je očuvan dovoljno da se po reljefnosti može prepoznati lice i naličje kovanice, tj. avers na kojem se nalazi bista cara i revers kovanice na kojem se najčešće nalazi alegorijski prikaz.² Na nekolicini je reljef očuvan do te mjere da ih je bilo moguće i precizno datirati. Više o karakterizaciji kovanica i numizmatičkim detaljima bit će rečeno u idućim poglavljima.

Kao što je vidljivo iz Tablice 3., veličinom su većinski unificirani s promjerom u rasponu od 1.4 do 1.7 cm, izuzev B14 koja se ističe dimenzijama. Kovanice B7 i B8 pripadaju AE3 denominaciji, dok B9, B10, B11 i B13 spadaju u AE4.

¹ AE je kratica latinske riječi *aes* u značenju bakar, bronca ili mjed. U numizmatici se koristi za opis ne srebrnih i zlatnih kovanica; tj. za kovanice od bakrenih legura. Kada se koristi s brojem, označava veličinu kovanice. AE1 je oznaka za kovanice veće od 25 mm, AE2 označava kovanice u rasponu 21-25 mm, AE3 17-21 mm, dok AE4 predstavlja sve manje od 17 mm. (Forum Ancient Coins: Illustrated Ancient Coin Glossary, <http://www.forumancientcoins.com/moonmoth/glossary.html>, pristupljeno: lipanj, 2024.)

² Ancient coins, Ancient Coin Glossary ([forumancientcoins.com](http://www.forumancientcoins.com)), pristupljeno: ožujak, 2024.

Tablica 2. Kovanice skupine B

 <p>B7</p>	 <p>B8</p>
 <p>B9</p>	 <p>B10</p>
 <p>B11</p>	 <p>B12</p>
 <p>B13</p>	 <p>B14</p>

Tablica 3. Osnovne mjere kovanica

Kovanica	Masa (g)	Promjer (cm)	Debljina (cm)		Kovanica	Masa (g)	Promjer (cm)	Debljina (cm)
A1	13.6	3.1	0.8		B7	1.47	1.7	0.1
A2	5.3	2	0.5		B8	2.5	1.7	0.2
A3	7.8	2.2	1.2		B9	1.4	1.5	0.1
A4	9.9	3	0.9		B10	1.9	1.4	0.1
A5	2.2	1.7	0.1		B11	1.2	1.4	0.1
A6	2.42	1.7	0.2		B12	2.1	1.7	0.1
					B13	1.4	1.4	0.1
					B14	7.6	2.5	0.2

2. 1. 2. Povijesni kontekst

Rimsko Carstvo, osnovano prema uvriježenoj legendi 753. pr. n. e. se iz malenog grada-države kroz stoljeća proširilo u veliki imperij koji je u svom vrhuncu pod vladavinom cara Augusta obuhvatio teritorije od Hispanije do Armenije te Britanije do Egipta. Carstvo je bilo etnički i politički raznoliko, s rimskim kolonijama, saveznicima i pokorenim područjima, a kompleksno državno uređenje se razvijalo kroz stoljeća. Pad Zapadnog Rimskog Carstva desio se 476. godine, a Istočno Rimsko Carstvo, poznato kao Bizant, trajalo je do osmanskog pokoravanja 1453. godine.³

Zbog velikog vremenskog obujma i bogatstva događanja, ovaj povijesni uvod odnosit će se na Rimsko Carstvo sredinom 4. stoljeća odakle velika većina datiranih kovanica potječe te na područja koja vežemo uz mjesta nalaska objekata. Također, kako bi se što potpunije predstavio povijesni kontekst nastanka i korištenja kovanica bit će predstavljen razvoj i značaj kovanja rimskog novca, s posebnim naglaskom na bakreni novac.

³ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/rimsko-carstvo>, pristupljeno: srpanj, 2024.

2. 1. 3. Konstantinova dinastija

Začetak Konstantinske ere može se pripisati 313. godini kada su Konstantin Veliki i Licinije I. izašli kao pobjednici iz raspada tetrarhije. Carstvo je u tom trenutku bilo podijeljeno na kršćanski Zapad s Konstantinom na čelu i poganski Istok s Licinijem. Pobjeđivši Licinija 324. godine nakon više od 10 godina ratovanja, Rimsko Carstvo je po prvi put nakon 40 godina bilo pod upravom jednog čovjeka.⁴

Konstantin, iako vladar s više mana, izvršio je dvije monumentalne promjene u Carstvu: prihvaćanje kršćanstva kao službene državne religije te utemeljenje Konstantinopola kao istočne prijestolnice Carstva.⁵

Vlast je ipak podijelio 335. među svoja tri sina i dva nećaka koja su obojica netom nakon Konstantinove smrti 337. ubijena.⁶ Naslijedivši Carstvo, braća su se borila koliko s vanjskim neprijateljem, toliko i međusobno, što je dodatno oslabilo Carstvo. Najnezadovoljniji svojim teritorijem bio je najstariji sin, Konstantin II, a dva mlađa brata, Konstans i Konstancije II, su se međusobno udružili. U proljeće 340. g. Konstantin II je pokušao silom preuzeti Italiju, ali je pritom poginuo, ostavivši Konstansa u Europi i Konstancija II u Aziji na vlasti idućih 10 godina. Braća i dalje nisu bila u dobrim odnosima, ali su sasanidske invazije na sjevernu Mezopotamiju odvlačile pažnju Konstancija II od unutarnjih konflikata.⁷

Nakon što je uzurpator Magnecije ubio Konstansa 350. godine, stariji brat Konstancije II. vlada samostalno.⁸ Zbog nestabilnosti u zapadnom dijelu Carstva, a s obzirom da nije imao djece, Konstancije II. se obratio svom polurođaku Julijanu II i imenovao ga za cezara 355.⁹ Zbog iznenađujuće uspješne vladavine njegovi su ga vojnici proglasili carem 360. g., što je Konstancija nagnalo da se obračuna s njim. Međutim, prije nego što došlo do bitke, Konstancije je iznenada preminuo od bolesti. Julijan je tada postao jedini vladar Rimskog Carstva i zadnji pripadnik Konstantinove dinastije.¹⁰ Dvije godine kasnije, Julijan umire, a nedugo nakon i njegovog nasljednik Jovijan, čime Carstvo ostaje trajno podijeljeno između Istoka i Zapada.¹¹

⁴ VAGI DAVID L., *Coinage and History of the Roman Empire, c. 82 B.C. - A.D. 480. Volume I: HISTORY*, Routledge, New York, 2015., str. 459.

⁵ Ibid., str. 462.

⁶ Ibid., str. 461.

⁷ Ibid., str. 503.

⁸ Ibid., str. 500.

⁹ Ibid., str. 506.

¹⁰ Ibid str. 522.

¹¹ Ibid., str. 508.

2. 1. 4. Razvoj rimskog novca

U usporedbi s drugim naprednim antičkim civilizacijama, Rimljani su relativno kasno počeli kovati kovanice. Njihova ekonomija dugo se bazirala na poljodjelstvu, mjereći bogatstvo u stoci i zemljištima. S obzirom da je bakar bio dostupan u izobilju na Apeninskom poluotoku, s vremenom je on i njegove legure postao sredstvo razmjene, a kasnije i sirovina za izradu više sofisticiranih kovanica.

Prije nego su Rimljani počeli kovati kovanice, koristili su brončane grumene zvane *aes rude*, koje nisu imale službene oznake ni standardiziranu težinu. Kompozicijski su se sastojale od 95% bakra i 5% kositra, a nosile su intrinzičnu vrijednost povezanu s plemenitošću metala. Iz tih razloga pri trgovinskim transakcijama bilo je nužna uporabe vage.¹²

Sredinom 5. stoljeća pr. n. e, uvode se *aes signatum*, brončane poluge s oznakom mase i vladara te figuralnim reljefima, najčešće prikazama životinja. Jedna poluga vrijedila je pet rimskih libri (oko 1600 g) te su se rezale na manje dijelove za manje transakcije.¹³

Pretpostavlja se da je oko 338.-335. g. pr. n. e. započela proizvodnja *aes grave*, lijevanih brončanih diskova, koji su postali prva prava rimska valuta.¹⁴ Kompozicijski su se sastojale od otprilike 65% bakra, 25% olova i 10% kositra. Sve *aes grave* imale su oznake vrijednosti, a avers i revers su prikazivali rimske bogove, životinje i predmete. Osnovna jedinica vrijednosti bio je *as*, standardizirane težine od jedne libre (oko 323 g). Prema *asu* su određene veće i manje podjedinice jednakih težina.¹⁵

Ratni plijen stečen pokoravanjem područja središnje Italije omogućio je prikupljanje sirovina plemenitih metala za kovanje prvih kovanica. Oko 326. pr. n. e. iskovane su prve rimske brončane kovanice niske vrijednosti s natpisom ΠΩΜΑΙΩΝ. Nedugo nakon, pod utjecajem obližnjih grčkih kolonija počele su se kovati i srebrne kovanice *didrachme* s oznakom ROMANO, odnosno ROMA. Tijekom Punskih ratova, zbog financijskih nestabilnosti težina i čistoća metalnog sadržaja kovanica su smanjene.¹⁶ Nakon završetka Drugog punskog rata 211. pr. n. e., Rim je postao dominantna sila zapadnog Mediterana čime se pojavila potreba za

¹² MIHOTVIĆ ANJA, Konzervacija i restauracija antičkog kovanog novca s lokaliteta Ivandvor i Park kraljice Katarine Kosača, 2017., <https://repozitorij.svkst.unist.hr/en/islandora/object/umas%3A97>, 1-79, str. str. 8.

¹³ Ibid., str. 9.

¹⁴ SYDENHAM E. A., The *aes grave*, The Numismatic Chronicle and Journal of the Royal Numismatic Society, Fifth Series, Vol. 5, 1925, 53-77, str. 57.

¹⁵ MIHOTVIĆ ANJA, op. cit., str. 9.

¹⁶ World History Encyclopedia, https://www.worldhistory.org/Roman_Coinage/, pristupljeno: srpanj, 2024.

redovitom i standardiziranom proizvodnjom kovanica te su lijevane brončane kovanice izašle iz uporabe. Uveden je novi sustav kovanica sa srebrnim *denariusom* u vrijednosti od 10 brončanih aseva. Njegova vrijednost povećana je 70-ak godina kasnije na 16 aseva u kojoj je ostao stabilan iduća 4 stoljeća. Postojale su i druge kovanice poput *victoriatusa* i *quinarius*, ali nisu bile konzistentno korištene. Pomoćne denominacije kovane su u bakru i srebru, poput srebrnog *sestertiusa*, koji je kasnije preobražen u veliki brončani novac s istom vrijednošću. Zlato se kovalo rijetko tijekom Republike, a postalo je redoviti dio rimske ekonomije tek u 1. st. za vrijeme Augusta.¹⁷

Diktator Julije Cezar je 44. g. pr. n. e. je uveo jednu bitnu estetsku reformu. Naime, bio je prvi vladar koji je dao iskovati svoj profil na avers.¹⁸ Time je započeo razvoj portretne galerije careva s bogatstvom povijesnih podataka i stvorio osnovu na kojoj će se bazirati dizajn rimskog carskog novca.¹⁹ Do tada jedini portreti koje su bili prikazivani na kovanicama su bili od predaka ili pokorenih stranih vladara. Republikanskim vladarima je ideja o prikazivanju živog bića na novcu bila sramotna, stoga se ovaj potez može protumačiti kao jasni korak iz Rimske Republike u Rimsko Carstvo.^{20 21}

Oktavijan, tj. August, kao prvi car, zadržao je omjere vrijednosti tarifa, ali je uveo nekoliko promjena u sastavu i izgledu brončane (ae) valute. Kovanice manje vrijednosti od *denarius*a su zamijenjene brončanim i *orichalcum* (mjedenim) kovanicama, dok su *as* i *quadran* bili izrađivani od čistog bakra.²²

Čak i uz bitne reforme Aurelijana 274. godine, a zatim 20 godina kasnije i Dioklecijana te uz postupne promjene u estetskoj i intrinzičnoj vrijednosti kovanica pod utjecajem socio-ekonomskih uvjeta u Carstvu, opći karakter kovanica ostaje generalno nepromijenjen do pada Zapadnog Rimskog Carstva 476. godine.²³

¹⁷ VAGI DAVID L., *Coinage and History of the Roman Empire, c. 82 B.C. - A.D. 480. Volume II: Coinage*, Routledge, New York, 2015., op. cit., str. 28.

¹⁸ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit., 18.

¹⁹ Ibid., str. 20.

²⁰ VAGI DAVID L., *Volume II: Coinage*, op. cit., str., 36.

²¹ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit., str. 18.

²² Ibid., str. 64.

²³ VAGI DAVID L., *Volume II: Coinage*, op. cit., str. 25.

Tablica 4. Odnosi vrijednosti denominacija rimskog novca

Denominacija	Æ Quadrans †	Æ As	Æ Sestertius	AR Denarius	A Aureus
A Aureus	1600	400	100	25	
A Quinarius	800	200	50	12.5	1/2
AR Double Denarius	128	32	8	2	1/12.5
AR Denarius	64	16	4	1	1/25
AR Quinarius	32	8	2	1/2	1/50
Æ Double Sestertius	32	8	2	1/2	1/50
Æ Sestertius	16	4	1	1/4	1/100
Æ Dupondius	8	2	1/2	1/8	1/200
Æ As	4	1	1/4	1/16	1/400
Æ Semis †	2	1/2	1/8	1/32	1/400
Æ Quadrans †	1	1/4	1/16	1/64	1/1600

2. 1. 5. Dizajn rimskih kovanica

Dizajn rimskih kovanica je pomno osmišljen jer je služio kao svojevrsni medij: "...sve rimske kovanice bili su sredstva propagande. Avers je svakodnevno podsjećao narod tko zapovijeda, dok bi revers donosio široku lepezu poruka koje su promicale interese vlasti i vladara."²⁴

Dakle, na prednjoj strani tj. aversu obično se nalazi bista ili portret cara, a uz obrub kovanice ispisana je legenda najčešće s imenom i titulom vladara koja je ključna u identifikaciji.²⁵ Galerija portreta na rimskom novcu najvažniji i najpouzdaniji izvor antičkih portreta te je nedostižna u svakom pogledu u usporedbi s bilo kojim novcem.²⁶

²⁴ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 53.

²⁵ BRUUN, PATRICK M, op. cit., str. 27.

²⁶ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 35.

Carevi su, kroz promjenjivu modu vremena i zbog osobnih preferencija, na kovanicama prikazani s različitim ukrasima, kao što su vijenci, dijademe, krune i velovi, te odjećom i vojnom opremom.²⁷ Specifično za eru Konstantina Velikog i njegovih sinova je promjena izgleda portreta koja se desila pod utjecajem kršćanstva. Umjesto prikaza vojne moći, vladari iz Konstantinove dinastije inspirirani grčkim stilom prikazani su s mladenački idealiziranim izgledom, raspuštenom kosom i dijademom umjesto vijenca. S vremenom su portreti postali grublji te do kasnog 5. stoljeća realizam i individualnost zamjenjuje jednostavnost, isprazni izrazi lica s naglašenim velikim očima (Slika 1.).²⁸ Od tog pravila odstupa Konstancija II koji je imao posebnu naklonost prema tročetvrtinskom tipu portreta i militantanskim izričajem s ukrašenim štitom, kacigom i kopljem (Slika 2.). Ovaj tip prezentacije postao je uobičajen koju generaciju kasnije i bila je standardni format većine ranih bizantskih careva.²⁹



Slika 1. Primjer kovanice Konstantinove dinastije, Konstans cca. 342., (RIC VIII, 66); WildWinds, <https://www.wildwinds.com/coins/ric/constans/t.html>, pristupljeno: rujan, 2024



Slika 2. Solidus Konstancija II., 337.-361., (RIC VIII 96); Coin Archives, <https://www.coinarchives.com/a/lotviewer.php?LotID=2408628&AucID=5962&Lot=7&Val=6369d91f59e623f9935f6bcebdb3931e>, pristupljeno: rujan, 2024.

Na reversu se često nalazi i oznaka kovnice te *officine* tj. specifične radionice u kojoj je izdana kovanica. Ove oznake se nalaze pri dnu reversa i često su odvojene linijom.³⁰

Stražnja strana, revers može nositi široki raspon raznih prikaza s različitim porukama u legendi. Reverse često krasi božanstva, personifikacije ili sami vladar u aktivnoj ili statičnoj sceni. Ponekad je prikazano i više figura, objekt, ili sama legenda.³¹ Također, kovanice su ponekad izdavane u čast nekog bitnog događaja ili obljetnice.³²

²⁷ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 34.

²⁸ Ibid., str. 37.

²⁹ Ibid., str. 510.

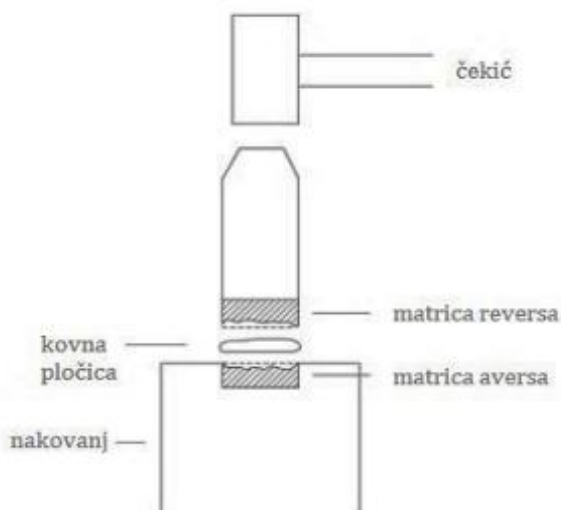
³⁰ CLARK VICTOR, Constantine the Great: The Coins Speak, 2009., https://constantinethegreatcoins.com/CONSTANTINE_THE_GREAT_THE_COINS_SPEAK.Pdf, srpanj, 2024., str. 6.

³¹ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 34.

³² Ibid., str. 54.

2. 1. 6. Tehnologija kovanja kovanica

Priprema za kovanje započinjala je topljenjem metala za određenu denominaciju. Zaposlenici (ili robovi) su zatim lijevali metal u kružne kalupe za izradu pločica u željenom obliku i veličini buduće kovanice. Graver je izradio matricu aversa tako da stane u nakovanj, dok je reversna matrica izgledala poput preše (Grafički prikaz 1.). Na pripremljenu matricu aversa, radnik bi kliještima stavio zagrijanu kovanicu, dok bi drugi zadavao udarac teškim čekićem po matrici reversa kako bi se reljefi utisnuli. Pod silom udaraca, matrice su se trošile, pogotovo reversna, tako da su se često morale izrađivati nove. Budući da je čitav proces bio ručni rad, čak i među istom serijom kovanica postoji dosta raznolikosti.³³ Iz tog razloga, odstupanja od objavljenih i prepoznatih kovanica su realna i u potpunosti prihvatljiva.³⁴



Grafički prikaz 1. Shematski prikaz alata korištenog pri kovanju kovanica u antici, MIHOTOVIĆ ANJA, Konzervacija i restauracija antičkog kovanog novca s lokaliteta Ivandvor i Park kraljice Katarine Kosača, 2017., 37.

Također, postoje i odstupanja u težini bakrenih kovanica. Dok su rimski zlatnici kovani s brigom o težini pojedinačnih komada, tj. *al pezzo*, kovanice od neplemenitih metala općenito su se kovali *al marco*. To znači da je bio propisan broj kovanica koje trebaju biti proizvedene od dobivene mase za kovanje. Iz tog razloga se težine pojedinačnih kovanica ponekad i znatno

³³ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 6.

³⁴ Ibid. str. 18.

razlikuju. U kasnom Carstvu, Julijan II. (360.-363.) uveo je politiku službenog vagača (zigostata) u svakoj općini, koji je rješavao sporove oko težine kovanica.³⁵

2. 1. 7. AE kovanice u 4. stoljeću

S obzirom na predmet istraživanja ovog rada, idući tekst će se detaljnije posvetiti *aes* tj. brončanoj denominaciji sredinom 4. stoljeća.

U doba Konstantinove dinastije pet kovnica je izdavalo bakrenu denominaciju: Siscia, Arles, Trier, Heraclea i Cyzicus.³⁶ U toj denominaciji se nije ništa značajnije promijenilo od Dioklecijanove reforme, osim što im je postepeno, ali drastično opadala težina. Pošto je njihova vrijednost direktno ovisila o metalnom sadržaju kovanice, smanjivala se i ona.³⁷ Unatoč više pokušaja stabiliziranja ove denominacije uvođenjem novih kovanica, poput Konstantinovih *centenionalisa* i kasnijih *maiorina*, kako su se najvjerojatnije zvale kovanice koje su izdavali Konstans i Konstancije, one bi uvijek ubrzo gubile na vrijednosti. Posljednji pokušaj stabilizacije kasnorimskog brončanog novca napravio je Julijan II. krajem svoje vladavine (363. g.). Po uzoru na Dioklecijana uvodi veliku mjedenu kovanicu od 8,25 grama te brončani „AE 3“ težak nešto manje od 3 grama, sličan Konstantinovom *centenionalisu*. On iako opet reduciran, ostao je u opticaju i kroz 5. stoljeće. Oko 379. godine u redovnom izdanju pojavio se novi „AE 4“, vjerojatno kao polovina *centenionalisa*, poznat kao *nummus* koji je često težio manje od 1 grama.³⁸

2. 1. 7. 1. Sastav AE kovanica u 4. stoljeću

Bakar se kovao u ponekad u gotovo čistom obliku, ali češće u slitinima - bronci (do 10 posto kositra) i vrjednijem orihalku (*orichalcum*), nalik modernom mjestu (bakar s cinkom). Za razliku od srebrnjaka i zlatnika čija je vrijednost rasla s čistoćom, kovanice od legura neplemenitih metala (izuzev olovne bronce) su vrijedile više od čistog bakra.³⁹ Istraživanja su pokazala da se stupanj kemijske heterogenosti i metalurške kompleksnosti povećavao od

³⁵ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 79.

³⁶ BRUUN, PATRICK M, op. cit., str. 8.

³⁷ Ibid., str. 9.

³⁸ SEAR DAVID R., Roman Coins and Their Values. Volume II: The Accession of Nerva to the Overthrow of the Severan Dynasty, AD 96-AD 235, Spink, London, 2002., str. 24.

³⁹ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 79.

republikanskog do carskog doba.⁴⁰ Generalno, u 4. st. AE denominacija je nisko do srednje obogaćena kositrom (1-6 %) s dodacima olova i srebra u različitim omjerima, dok su najčešće pronađene nečistoće u bakrenim legurama željezo, nikal, kobalt i cink.⁴¹ Većina proizvedenih kovanica bile su male kovanice niske vrijednosti *nummi* (AE 4), iliti *follis*⁴² kovanice koje su korištene za svakodnevne transakcije poput kupovine hrane.⁴³ Analize poprečnih presjeka su pokazala da carske rimske *follis* kovanice sadrže manje postotke srebra u samoj brončanoj leguri. To je bila praksa kroz kontinuirani period do uvođenja Dioklecijanovog *follisa* nakon čega nastupa reduciranje intrinzične vrijednosti kovanica.⁴⁴ U vrijeme kasnog Carstva, reducirani *nummiji* su sadržavali olovo u količinama od čak 20-30 posto.⁴⁵ Analizama je dokazano da je često veći udio olova što su kovanice manje. Rimljani su sigurno bili svjesni da je to isplativ potez jer olovo poboljšava svojstva, a smanjuje trošak izrade.⁴⁶ Bitno je napomenuti da još uvijek ne postoji cjelovita slika niti završni zaključak o sastavu *follis* kovanica. Za to bi bilo potrebno napraviti opsežne, i često destruktivne analize, na mnoštvu kovanica iz različitih serija i različitih kovnica.⁴⁷

2. 1. 8. Hrvatsko tlo u antičko doba

Od kasnog brončanog doba, područja zapadnog Balkana nastanjivala su srodni narodi znani po imenu Iliri koji se od kraja 4. st. pr. n. e. počinju se miješati s Keltima. S obzirom da su kontinentalna područja Ilirika bila pretežno siromašna, pažnju Rimljana su privukla tek kada su Iliri počeli predstavljati prijetnju zbog svojih pljačkaških pohoda na okolna područja. Od 229. Rimljani i Iliri vode više ratova.⁴⁸ Japodi su prvi put poharani 171. g. pr. n. e., a Rimljani su prodirali do Panonije oko 159. g. pr. n. e. U 35. g. pr. n. e., Oktavijan je osvojio Segestiku, buduću Sisciju, započinjući trajnu okupaciju. Osvajanje Ilirika trajalo je još nekoliko desetljeća, uz česte pobune lokalnog stanovništva. Nezadovoljstvo je kulminiralo Batonovim ustankom

⁴⁰ BRUUN, PATRICK M., op. cit., str. 423.

⁴¹ COPE L. H., BILLINGHAM H. N., *The Composition of 35 Roman Bronze Coins of the Period A.D. 284-363, Historical Metallurgy*, Vol. 1, 1967., str. 1.

⁴² Follis (lat. vreća) u antičko doba označavao je vrećicu s novcem, a kasnije se naziv odnosio i na sitan novac. Ovaj sitan novac korišten je za veća plaćanja u vrećicama određene težine, čime je postala računski jedinica s određenim vrijednosnim odnosom prema zlatu i srebru. (Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/follis>, pristupljeno: srpanj, 2024.)

⁴³ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 24.

⁴⁴ COPE L. H., BILLINGHAM H. N., op. cit., str. 2.

⁴⁵ VAGI DAVID L., Volume II: Coinage, op. cit., str. 79.

⁴⁶ COPE L. H., BILLINGHAM H. N., op. cit., str. 1.

⁴⁷ BRUUN, PATRICK M., op. cit., str. 79.

⁴⁸ Hrvatska enciklopedija, <https://enciklopedija.hr/clanak/iliri>, pristupljeno: srpanj 2024

(6.-9. g.), nakon čijeg gušenja je Ilirik podijeljen na Dalmaciju-*Illyricum Superius* i Panoniju-*Illyricum Inferius*.⁴⁹

Iduća administrativna promjena na sjevernom Ilirku desila se početkom 2. stoljeća, kada je Panonija podijeljena na Gornju Panoniju (*Pannonia Superior*) na zapadu i Donju Panoniju (*Pannonia Inferior*) na istoku. Zatim je 297. godine, Dioklecijanovom reformom Panonija podijeljena na četiri manje provincije: Savsku Panoniju (*Pannonia Savia*) sa sjedištem u Sisciji (danas Sisak), Prvu Panoniju (*Pannonia Prima*) sa sjedištem u Savariji (danas Szombathely), Drugu Panoniju (*Pannonia Secunda*) sa središtem u Sirmiju (danas Srijemska Mitrovica) i Panoniju Valeriju (*Pannonia Valeria*) sa sjedištem u Sopijanima (danas Pečuh) (Grafički prikaz 2.). Nakon podjele Rimskog Carstva na zapadno i istočno, sve četiri Panonije pripale su Zapadnom Rimskom Carstvu.⁵⁰



Grafički prikaz 2. Rimski provincija Pannonia u 3. st.; Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/panonija>, pristupljeno: srpanj 2024

2. 1. 8. 1. Kovnica Siscia

U drugoj polovici 3. stoljeća car Galijan otvara kovnicu Sisciju kao zamjenu za staru kovnicu Lugdunum u Galiji koja je pala u ruke uzurpatora Postuma. Glavna misija kovnice bila je opskrba vojske na Dunavskoj granici.⁵¹ Siscia je kovala važna izdanja *antoniniana* za Galijana, kao i male količine zlatnika poput aureusa i quinarius aureusa. Isprva je kovnica radila s dvije radionice (*officinae*), koje su ubrzo proširile na četiri (P, S, T i 110). Do početka 270-ih, Siscia je bila jedna od četiri aktivne kovnice Carstva te je proizvodila velike količine zlatnika pod

⁴⁹ AMZ, <https://amz.hr/hr/virtualni-muzej/vodici-kroz-stalni-postav/vodic-kroz-stalni-postav-anticke-zbirke-arheoloskog-muzeja-u-zagrebu/rimska-vojska/osvajanje-panonije-i-ucvrscivanje-rimske-vlasti-1-st-pr-kr-1-st>, pristupljeno: srpanj 2024

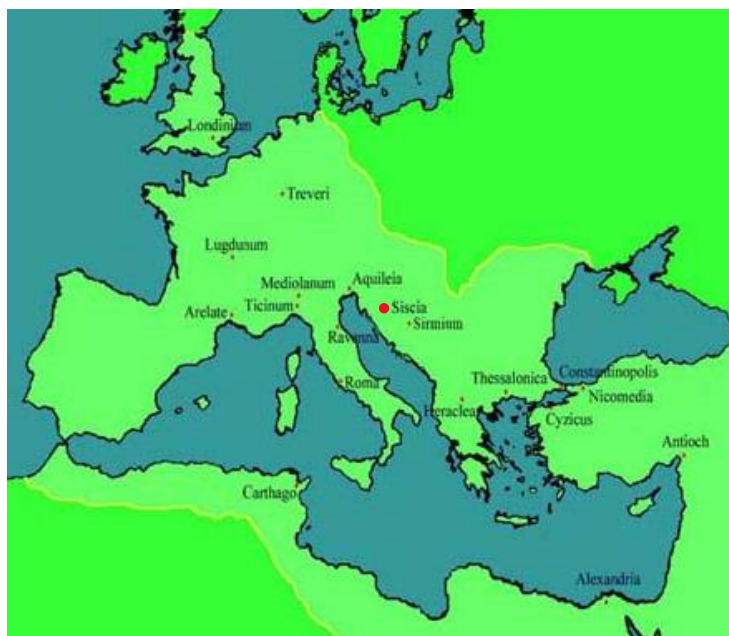
⁵⁰ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/panonija>, pristupljeno: srpanj 2024.

⁵¹ Aeternitas Numismatics, <https://www.aeternitas-numismatics.com/single-post/Roman-imperial-mints-Siscia>, pristupljeno: srpanj, 2024.

vladavinom cara Aurelija. Nakon monetarne reforme 274. godine, kovnica je proširena na šest, a za vrijeme cara Proba na čak sedam radionica.

Nakon Karove vladavine, proizvodnja je opala, a do 293. godine samo su tri radionice ostale aktivne. Nakon Dioklecijanove reforme, kovnica je proizvodila zlatne, srebrne i posrebrene kovanice (*aureus*, *quinarius aureus*, *aurelianus*, *argenteus* i *nummus*) za augustuse, Dioklecijana i Maksimijana, i caesare, Galerija i Konstancija. Tijekom vladavine Flavija Valerija Severusa Siscia ponovno je postala glavna kovnica za izdavanje zlatnika za vladare tetrarhije. Privremeno je zatvorena 307. godine, ali je ponovno otvorena krajem 308. godine pod Licinijem koji ju je smatrao ključnom bazom na zapadnoj granici Carstva.⁵² Šireći se prema istoku, Konstantin Veliki je prvo zavladao Siscijom što ukazuje na njenu važnost. Siscia je uistinu bila jedna od glavnih kovnica u Europi za brončani novac, dok su zlato i srebro (*solidusi*,

srebrni *miliarenzi*, i *siliquae*) kovani rijetko, uglavnom tijekom carevih posjeta kovnici u godinama 317., 326., 334. i 335.-6.⁵³ Pod njegovom vladavinom kovali su se zlatnici i nummiji iz šest radionica.⁵⁴ Otvaranjem strateški dobro pozicionirane kovnice Sirmium (Srijemska Mitrovica) i njenim jačanjem, Siscia pomalo gubi na važnosti.⁵⁵ Međutim, ne zadugo jer je Sirmium radila od otprilike 320.-326., a broncu je kovala samo u kratkom periodu od 324. do



Grafički prikaz 3. Kovnice u Rimskom Carstvu u 4. stoljeću.; Forum Ancient Coins, <https://www.forumancientcoins.com/numiswiki/view.asp?key=Roman%20Mints>, pristupljeno: rujan 2024.

⁵² MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit., str. 34.

⁵³ BRUUN, PATRICK M., *The Roman Imperial Coinage. Vol. VII: Constantine and Licinius A.D. 313-337*, Spink and Son Ltd., London, 1966.

⁵⁴ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit., str. 34.

⁵⁵ Aeternitas Numismatics, <https://www.aeternitas-numismatics.com/single-post/Roman-imperial-mints-Siscia>, pristupljeno: srpanj, 2024.

325.⁵⁶ Tako je Siscia je 350. ponovno djelovala kao glavna imperijalna kovnica za cara Vetranija, proizvodeći različite denominacije iz pet radionica.⁵⁷

Postupni pad Zapadnog Carstva doveo je do smanjenja broja radionica na četiri (351.-378.), zatim dvije (378.-387.), i konačno na samo jednu koja je zatvorena tijekom vladavine Honorija (oko 413. godine).⁵⁸

2. 1. 8. 2. Arheološko nalazište Varaždinske toplice - Aquae Iasae

Specifičan geografski položaj u blizini velikih rijeka i blagi klimatski uvjeti omogućili su da prostor oko današnjeg naselja Varaždinske Toplice bude prepoznato kao dobro mjesto za naseljavanje od pretpovijesti do današnjice. Ipak, za kontinuirani razvoj političkog, društvenog, ekonomskog i kulturnog života to područje prvenstveno duguje obližnjem izvoru termalne vode. Naime, izvor termalne vode nalazi se na Kalničkom gorju na 558 metara visine. Voda izvire pri temperaturi od 58 stupnjeva celzijevih i prirodno je bogata sumporom, natrijem, hidrokarbonatima, sulfatima i mineralima, a njena ljekovitost, kao i ljekovitost blata (peloid), prepoznata je od davnih dana.

Prvi zabilježeni stanovnici na području Varaždinskih Toplica bili su pripadnici panonsko-ilirskog plemena Jasa, koji su tu živjeli od 3. stoljeća pr. n. e. Nakon što Rimljani za vrijeme vladavine cara Augusta osvajaju Gornju Panoniju (13.- 9. g. pr. n. e.) imenuju ovo naselje po lokalnom stanovništvu Aquae Iasae. Uz arheološke nalaze, i samo ime svjedoči da je kupališno naselje postojalo i prije dolaska Rimljana.⁵⁹ Analizom nađenih spomenika može se zaključiti da su korisnici toplica bili vojnici, i to vrlo često i visoki kadrovi, lokalno stanovništvo, ali i posjetioци iz raznih dijelova Rimskog Carstva. Sve to ukazuje na to da je ovo rimsko naselje bilo od iznimne važnosti, ponajprije kao lječilišno i kulturno središte.⁶⁰ Sačuvani natpisi, reljefi, oslici i kipovi svjedoče da su ovdje štovana razna božanstva koja su povezana sa zaštitom

⁵⁶ BRUUN, PATRICK M, op. cit. str. 462.

⁵⁷ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit., str. 34.

⁵⁸ Aeternitas Numismatics, <https://www.aeternitas-numismatics.com/single-post/Roman-imperial-mints-Siscia>, pristupljeno: srpanj, 2024.

⁵⁹ Povijest Varaždinskih toplica, <https://www.visit-toplice.com/povijest/>, pristupljeno: srpanj, 2024.

⁶⁰ GORENC M., VIKIĆ B., Varaždinske Toplice - Aquae Iasae, Zavičajni muzej Varaždinske Toplice, Varaždinske Toplice, 1980., str. 3.

zdravlja kao što su Minerva, Dijana, Fortuna, Poluks i drugi. Međutim, najbrojnije su posvete Iasaeama - lokalnim nimfama i personifikacijama sumpornih vrela.⁶¹



Slika 3. Izvorinski bazen tijekom arheoloških istraživanja Varaždinskih toplica 2006., KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRLICH D., Rimsko naselje Aquae Iasae - Rezultati arheoloških istraživanja na prostoru gradskog parka u Varaždinskim Toplicama, u: Nova otkrića iz rimskog razdoblja na području Varaždinskih Toplica, Arheološki muzej u Zagrebu, Zagreb, 2015., 35.

Također, u izvorišnom bazenu pronađeno je nešto brončanog i srebrnog nakita, stakla i keramike te većinski brončanog, ali i ponešto srebrnog i zlatnog rimskog novca (Slika 3.). U istraživanju 2006. godine otkrivena je prva veća skupina brončanog novca od 94 komada u istočnom dijelu bazena. Međutim, 2011. i 2012. godine pronašlo se ukupno oko 17 000 primjeraka rimskog novca (među kojima su kovanice skupine A). To obilno nalazište se može protumačiti kroz običaj darivanja nimfi sa željama za sreću i zdravlje.⁶²

Arheološka iskopavanja pod vodstvom Antičkog odjela Arheološkog muzeja u Zagrebu provode se na prostoru Varaždinskih Toplica od 1953. Istraženo je područje od 6000 m², a najopsežnija su istraživanja bila u području današnjega gradskog parka, tj. u neposrednom okruženju izvora termalne vode.⁶³

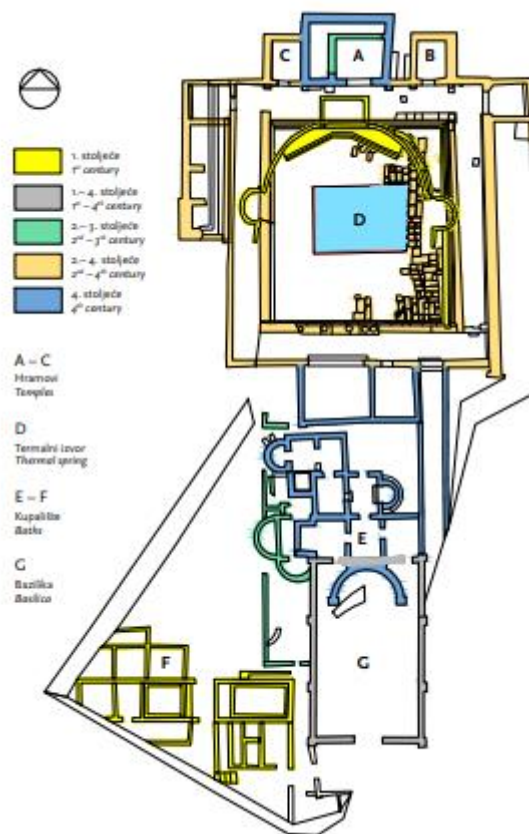
Naime, otkrivene su složene antičke strukture koje ukazuju na procvat koje su Aquae Iasae doživjele u periodu 1. - 4. st. kao što su kupališne zgrade s bazenima i bazilikom, forum s

⁶¹ KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRLICH D., Aquae Iasae-Varaždinske Toplice, Katalog izložbe "Klasični Rim na tlu Hrvatske: arhitektura, urbanizam, skulptura", Galerija Klovićevi dvori, Zagreb, 2014.,133.-141., str. 133.

⁶²KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRLICH D., Rimsko naselje Aquae Iasae - Rezultati arheoloških istraživanja na prostoru gradskog parka u Varaždinskim Toplicama, u: Nova otkrića iz rimskog razdoblja na području Varaždinskih Toplica, Arheološki muzej u Zagrebu, Zagreb, 2015., 21,-35. str. 28.

⁶³ Katalog izložbe "Klasični Rim na tlu Hrvatske: arhitektura, urbanizam, skulptura", op. cit., str. 134.

trijemovima i kapitolij s hramovima Jupitera, Junone i Minerve.⁶⁴ Nadalje, istraživanja su pokazala da je razvoj naselja bio prilagođen prirodnim uvjetima terena. Na najvišoj razini Topličkog brežuljka, uz termalni izvor, Rimljani su izgradili javni i kupališni dio naselja, dok su stambeni dijelovi bili na nižim terasama, a obrtničko-trgovački objekti u podnožju.⁶⁵



Grafički prikaz 4. Tlocrt kompleksa Aquae Iasae; KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRlich D., Rimsko naselje Aquae Iasae - Rezultati arheoloških istraživanja na prostoru gradskog parka u Varaždinskim Toplicama, u: Nova otkrića iz rimskog razdoblja na području Varaždinskih Toplica, Arheološki muzej u Zagrebu, Zagreb, 2015., 21,-35, 22.

Kroz stoljeća, kompleks je bio nadograđivan, preoblikovan i obnavljan pri čemu se može izdvojiti nekoliko faza izgradnje: ranocarska, elijevsko-antoninijanska i konstantinovska i postkonstantinovska faza.⁶⁶ Oko 300. godine, nakon velikog požara, car Konstantin Veliki obnovio je naselje. Za vrijeme njegovih nasljednika, prostori foruma i kapitolija su suženi i pojednostavnjeni zbog prebacivanja na kršćanstvo.⁶⁷

⁶⁴ Povijest Varaždinskih toplica, <https://www.visit-toplice.com/povijest/>, op. cit.

⁶⁵ GORENC M., VIKIĆ B., op. cit., str. 1.

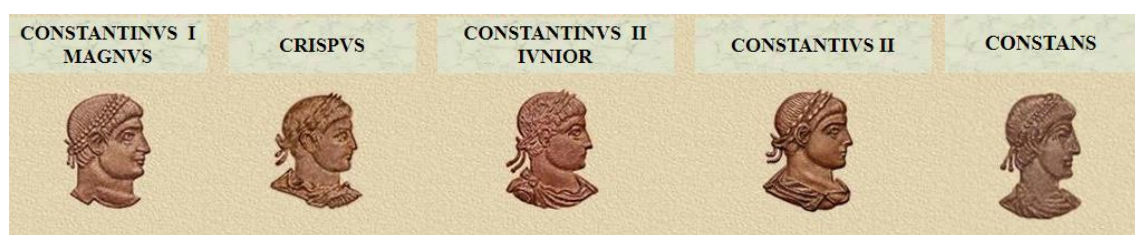
⁶⁶ Ibid. str. 4.

⁶⁷ Ibid., str. 18.

Tijekom građanskih ratova i barbarskih provala krajem 4. st., naselje Aquae Iasae je pretrpjelo veliku štetu. Termalna voda je nekontrolirano plavila taložeci sedru do 2 metra debljine preko devastiranog naselja i na taj način konzervirala ostatke antičke ostavštine do danas. S obzirom da suvremeni grad ima skoro identičan raspored izgrađenih površina, pretpostavlja se da se veliki dio rimskih nalazi u nedostupnim područjima, ispod današnjih kuća i zgrada.⁶⁸ Ipak, sve do sada istraženo svjedoči tome da „terme u Varaždinskim Toplicama nemaju neposrednih analogija u termama poznatih ljekovitih kupališta drugih provincija carstva“ što čini Aquae Iasae jedinstvenim primjerom luksuzne antičke arhitekture i urbanizma.⁶⁹

2. 1. 9. Numizmatička analiza

Numizmatičko istraživanje je provedeno uz početnu asistenciju numizmatičara iz Arheološkog muzeja Tomislava Bilića. S obzirom na veličinu, legendu i tip reljefa svake kovanice otkriveno je da se većinski radi o *follis* kovanicama Konstantinove dinastije izrađenim polovicom 4. stoljeća. Izuzetak predstavlja kovanica B14, identificirana kao as cara Trajana iz ranog 2. stoljeća. U Tablici 5. se mogu pronaći osnovni numizmatički podaci, a u nastavku će se detaljnije predstaviti numizmatički prikazi bolje očuvanih kovanica poput B7, B9, B10, B11 i B13. Reversi su u ovom slučaju bili vrjedniji u identifikaciji, s obzirom da su aversi careva iz tog razdoblja pratili modu vremena te su međusobno jako slični zbog čega su u ovom dijelu teksta izostavljeni (Slika 4.). U Prilozima su prezentirane reference s reversom i aversom. Iz Tablice 5. su izostavljene kovanice iz skupine A koje su prekrivene korozijskom korom ili oštećene do neprepoznatljivosti.



Slika 4. Primjeri bisti rimskih careva u 4. stoljeću; Tesorillo, <https://www.tesorillo.com/aes/094/094i.htm>, pristupljeno: rujan, 2024

⁶⁸ GORENC M., VIKIĆ B., op. cit., str. 4

⁶⁹ GORENC M., VIKIĆ B., Završna istraživanja antičkog kupališnog kompleksa u Varaždinskim Toplicama. *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu*, vol.4, br. 1, str. 121-157, 1970., str. 152.

Tablica 5. Numizmatička analiza kovanica

Kovanica	Denominacija	Vrijednost	Vladar	Kovnica	Avers	Revers
A5	AE4	Nummus	Konstantinova dinastija	Siscia	Bista cara, pogled na desno, nečitljiva legenda	Tip: <i>Fel tempere reparatio</i> , „M“
A6	AE4	Nummus	4. st.?	Nije poznato	Bista cara, pogled na desno, dvije vrpce	Nije prepoznatljivo
B7	AE 3	Nummus	Konstancije II (351.-361.) ?	Siscia	Bista cara, pogled na desno s dijademom; nečitljiva legenda na desnoj strani	Tip: <i>Fel tempere reparatio</i> ; legenda: ... "PA" ...
B8	AE 3	Nummus	Konstantinova dinastija (306.-363.)	Nije poznato	Ženska bista, pogled na desno	Nije prepoznatljivo
B9	AE 4	Nummus	Konstancije II (321.-324.) ?	Nije poznato	Portret cara, pogled na desno s vijencem/ dijademom	Tip: <i>vota</i> ; kružna forma-vijenac „X“, legenda: VOT (?)
B10	AE 4	Nummus	Konstans/ Konstancije II 345-348?	Nije poznato	Bista cara s dijademom, pogled na desno	Tip: <i>Victoria</i>
B11	AE 4	Nummus	Konstantinova dinastija (306.-363.)	Nije poznato	Bista cara s vijencem/ dijademom, pogled na desno	Tip: <i>Gloria exercitvs</i>

B12	AE 3	Nummus	Konstantinova dinastija (306.-363.)	Nije poznato	Bista cara, pogled na desno	Tip: <i>Fel tempere reparatio</i>
B13	AE 4	Nummus	Konstancije II (336.-340.)	Siscia	Bista cara s vijencem/ dijademom, pogled na desno; natpisi uz rub	Tip: <i>Gloria exercitvs:</i> Legenda: ...“TVS“
B14	AE 1	As	Trajan (98.-117.)	Nije poznato	Portret cara, pogled na desno	Nije prepoznatljivo

2. 1. 9. 1. Kovanica B7 - *Fel tempere reparatio*

Na reversu je raspoznatljiva figura vojnika koji gleda na lijevo. On nosi kacigu i ima podignutu jednu ruku u kojoj drži dugačak objekt nalik na koplje. Pod kopljem je teško čitljiv lik ranjenog konjanika, na kojeg vojnik naslanja jedno koljeno. Na desnom rubu vidljiv je natpis s kojeg se mogu prepoznati slova P i A. Takav opis reversa odgovara tipu *Fel tempere reparatio (FTR)*



Slika 5. Revers kovanice B7 pod kosim svjetlom (lijevo) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice RIC VIII, 352, Siscia (desno)

Ovaj revers je čest za novac iz perioda vladavine Konstansa i Konstancija II do Gracijana (337.-375.), a prestaje se kovati jeseni 358. godine.⁷⁰ Iako je točno značenje ovog natpisa i dalje predmet rasprave, najčešće se tumači kao "*Felicitium Temporum Reparatio*," u značenju "obnova

⁷⁰ ŠIPUŠ NIKOLA, Skupni nalaz rimskih broncanih novaca iz sredine IV. st. naden u Sisku godine 1985., VAMZ, Zagreb, 1987.

sretnih vremena" tj. povratak sretnih dana.⁷¹ To je bio svojevrsni slogan Konstansa i Konstancija II koji nudi obećanje u ekonomski, moralno i vojno „bolje sutra“ pozivajući se na obnovu "zlatnog doba" Rimskog Carstva 348. godine.⁷² Scena padajućeg konjanika je jedan od prikaza FTR, a simbolizira pobjedu Rimljana nad barbarskim neprijateljima.⁷³

Iako postoji više od 2000 varijacija ovog tipa kovanice što ga čini izazovnim za identificirati sa sigurnošću, na slici je ponuđen primjer kovanice cara Konstancija II. kovanog u Sisciji koji vizualno i opisno odgovara kovanici B7 (Slika 5.). Legenda na aversu glasi: *D N CONSTANTIVS P F AVG* tj. *Ominus Noster Constantius Pius Felix Augustus*, ili u prijevodu - Naš Gospodin Konstancije, pobožni, blaženi car.

2. 1. 9. 2. Kovanica B9 - *Vota*

Kovanica B9 prepoznata je kao tip „vota“ prema specifičnom kružnom reljefu na reversu. Rimski novac tog tipa su kovanice koje prikazuju zavjete koje su carevi davali bogovima. Prvi put su se pojavile za vrijeme vladavine cara Augusta, a kasnije su ih koristili Hadrijan i mnogi drugi. Ovi zavjeti su obično obećavali bogovima određene radnje ili darove u zamjenu za pomoć, najčešće za dugovječnu vladavinu. Zavjetovalo se na određeno vrijeme, najčešće na pet, deset, dvadeset ili trideset godina („*VOT V, VOT X, VOT XX...*“). Kada je zavjet dat ili obnovljen, koristi se izraz "*SVSCEPTA*", kao što je prikazano na kovanici s natpisom "*VOTA SVSCEPTA X*". Ako je car vladao deset godina, zavjet bi se morao ispuniti, što se označava izrazom "*SOLVTA*". Primjer takvog natpisa je "*VOTA SOLVTA DEC*", gdje "*DEC*" označava deset godina.⁷⁴

Pošto je revers kovanice loše očuvan, nije ju moguće identificirati u potpunosti, ali odgovara tipu reversa s legendom unutar i van vijenca. Kao model za usporedbu odabrana je kovanica RIC 182 kovana u Sisciji s bistom Konstancija II. na aversu (Slika 6). Na aversu kovanice nalazi se natpis "*CONSTANTINVS IVN NOB C*," što stoji za "*Constantinus Iunior Nobilissimus Caesar*." U prijevodu, ovaj natpis znači "Konstantin Mlađi, najplemenitiji cesar."⁷⁵

⁷¹ Forum Ancient Coins, [FEL TEMP REPARATIO - NumisWiki, The Collaborative Numismatics Project \(forumancientcoins.com\)](http://forumancientcoins.com/), pristupljeno: srpanj, 2024.

⁷² VANEERDEWEGH NICK, Fel Temp Reparatio: Image, Audience and Meaning in the Mid-4th Century, *Revue Belge de Numismatique et de Sigillographie*, 143, 2017, 143-166.,4o, str. 158.

⁷³ Ibid., str. 152.

⁷⁴ Augustus Coins, <http://augustuscoins.com/ed/VOTA/index.html#Theo>, pristupljeno: srpanj, 2024.

⁷⁵ Numista, <https://en.numista.com/catalogue/pieces137652.html>, pristupljeno: srpanj, 2024.



Slika 6. Revers kovanice B9 (lijevo) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice RIC VII, 182, Siscia (desno)

2. 1. 9. 3. Kovanica B10 - *Victoria*

Na reversu kovanice vidljiva je figura u raskoraku okrenuta prema lijevo. Lik nosi haljinu, a iza leđa se vide obrisi koji nalikuju na krila. U ruci skvrčenoj u laktu pod kutom većim od 90° drži manji objekt.



Slika 7. Revers kovanice B10 pod kosim svjetlom (lijevo) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice RIC VIII, 65, (desno)

Takav revers odgovara okviru tipa *Victorie*. S obzirom da legenda nije čitljiva, usporedbom i sistemom eliminacije izbor je sužen s 40-ak na 5 podtipova prikaza *Victorie* koje u prednjoj ruci drže vijenac, a u stražnjoj palminu granu (V. *AVG(VST)*, V. *AVGG NN*, V. *AVGGG*, V. *CAESARUM*, V. *CAESS (NN)*). Time je postavljen najširi okvir izdavanja od 318. do 411. godine. Uzimajući u obzir mišljenje numizmatičara da i ova kovanica pripada Konstantinovoј dinastiji okvir se sužava na period 318.- 348. godine. Za to vrijeme izdavale su se kovanice ovog tipa u ime Konstancija II i Konstansa, kao i Konstancija I, Konstantina II Mlađeg te Krispa koji svi imaju sličan avers i nalikuju donekle očuvanom aversu kovanice B10. S obzirom da legenda nije čitljiva, ne može se precizno identificirati, ali prema dimenzijama kovanice i opisanim karakteristikama prikaza pronađeni su slični primjeri poput kovanice RIC VIII 65 (Slika 7.).

2. 1. 9. 4. Kovanice B11 i B13- *Gloria Exercitvs*

Ove dvije kovanice pripadaju tipu reversa "*GLORIA EXERCITVS*", što u prijevodu znači "Slava vojsci". Ovaj tip je čest na kovanicama izdanima u čast Konstantina Velikog, Dalmacija, Konstantina II, Konstansa i Konstancija II, što ga smješta u uski okvir izdavanja od 336.-342 g. Na njima su prikazana dva vojnika s kopljima i štitovima, koji stoje s obje strane vojnog standarda. Na kovanicama kršćanskih careva standard⁷⁶, tj. labarum, ima Kristov monogram. Takav novac slavi hrabrost i postojanost rimskih vojnika u borbi protiv barbarskih plemena, posebice onih iz Frankije i Alamannije te služe kao spomenici koji prenose podvige rimske vojske budućim generacijama.⁷⁷

Kao primjer tipa *Gloria Exercitvs* odabrana je kovanica RIC VII, 252 kovana u Sisciji za vrijeme Konstantina Velikog (Slika 8.).



Slika 8. Revers kovanice B11 (lijevo), B13 (sredina) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice RIC VII, 252., Siscia (desno)

⁷⁶ Standard je naziv za koplje koje je služilo kao amblem kohorte unutar rimske legije. Stup koplja je bio ukrašen diskovima, vijencima i prikazima vojnih uspjeha. (Forum Ancient Coins, [Ancient Coin Glossary \(forumancientcoins.com\)](https://www.forumancientcoins.com/AncientCoinGlossary), pristupljeno: srpanj, 2024.)

⁷⁷Forum Ancient Coins, <https://www.forumancientcoins.com/numiswiki/view.asp?key=GLORIA%20EXERCITVS>, pristupljeno: srpanj, 2024.

2. 2. Uzroci i kontrola propadanja bronce

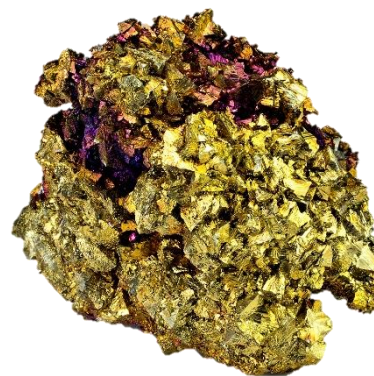
Prije daljnjeg upoznavanja s korozivnim procesima, potrebno je razumjeti prirodu, već više puta spomenute sirovine kovanica, bakra i bronce.

2. 2. 1. Bakar i bronca

Bakar (Cu) je kemijski element s atomskim brojem 29 i atomskom masom 63,5. Njegova atomska masa proizlazi iz dvaju prirodnih izotopa: ^{63}Cu (69,17%) i ^{65}Cu (30,83%).⁷⁸ Kristalna rešetka mu je kubična plošno centrirana i nije polimorfan. Gustoća mu iznosi 8,96 g/cm³. Prepoznatljiv je po svojoj crvenkastoj boji koja izlaganjem atmosferilijama potamni i s vremenom dobiva zelenkastu patinu o kojoj će više biti rečeno kasnije.⁷⁹

U prirodi se nalazi u sulfidnim (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), oksidnim (kuprit) i karbonatnim rudama (malahit i azurit). Halkopirit (CuFeS_2) (Slika 9.) najvažnija je ruda bakra iz koje se dobiva oko četvrtina svjetske proizvodnje bakra.

U antičko doba bakar se gotovo isključivo nabavljao s Cipra, stoga je bio poznat pod nazivom *aes cyprium* (ciparska ruda). Zbog svojih dobrih svojstava (provodljivost topline, rastezljivosti) i lake obradivosti jedan je od prvih metala u ljudskoj upotrebi. Koristi se još od neolitika, najčešće za izradu bronce.⁸⁰



Slika 9. Kristal halkopirita; Weinrich minerals, <https://www.weinrichmineralsinc.com/products/chalcocopyrite-7156054.php>, pristupljeno: rujana, 2024.

Bronce su legure s više od 60% bakra s jednim ili više elemenata, a najčešće podrazumijevaju mješavinu bakra s kositrom.⁸¹ Naime, kositar (Sn) smanjuje žilavost, a povećava tvrdoću, čvrstoću i otpornost na koroziju.⁸² Često se u tu mješavinu dodavalo i olovo u različitim omjerima. Kombinacija bakra, kositra i olova snizila je temperaturu taljenja što je omogućilo jednostavnije lijevanje. Također je bilo i ekonomski isplativo jer je povećalo masu bez veće

⁷⁸ SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art, Corrosion, colorants, conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002., str. 2.

⁷⁹ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, Metalni materijali u kiparstvu-Skripta za konzervatore-restauratore, ALU Zagreb, 2020., str. 20.

⁸⁰ Ibid., str. 20.

⁸¹ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 3.

⁸² ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 21.

potrošnje skupljeg kositra.⁸³ Generalno, u usporedbi s čistim bakrom, bronce imaju niže talište, bolju lijevljivost i otpornije su na koroziju.⁸⁴

2. 2. 2. Korozija

Korozija (lat. "corodere" = nagrizzati) predstavlja „proces nenamjernog trošenja materijala uslijed kemijskog, mehaničkog i biološkog djelovanja okoliša.“⁸⁵ Iako korozija djeluje i na nemetalne materijale, ovo poglavlje će se fokusirati dominantno na koroziju metala.

Proces korozije započinje čim se metal ekstrahira iz rude. Naime, metal se iz svog stabilnog stanja piro-metalurškim procesima pročišćava do elementarnog stanja koje je energijski bogato i termodinamički nestabilno. Kako bi ponovno prešli u stanje niže energije, metali spontano reagiraju sa spojevima iz okoliša vraćajući se u spojeve u kojima se prirodno nalaze u rudi.⁸⁶ Ovaj proces obuhvaća niz kemijskih i elektrokemijskih promjena baziranih na principima termodinamike.

Kemijska korozija najčešće se manifestira kao oksidacija metala u suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve, kao što je ugljikov dioksid, tvoreći naslage na površini. S druge strane, elektrokemijska korozija se dešava putem konduktora koji povezuje anodu s katodom, odnosno elektrolita, kao što su je voda i vodene otopine, vlažno tlo ili kapljice iz vlažnog zraka.⁸⁷ Dešava se pod utjecajem razlika u elektrodnim potencijalima koje dovode razmjene elektrona, odnosno, do protoka iona s jednog područja ili površine na drugo.⁸⁸ Elektrodni ili redoks potencijal je mjera sposobnosti reverzibilne oksidacijsko-redukcijske elektrode da prihvati ili donira elektrone. Ovaj potencijal se mjeri u odnosu na referentnu elektrodu i zatim prilagođava u skladu s potencijalom standardne vodikove elektrode u datom elektrolitu.⁸⁹ Što je redoks potencijal niži to metal lakše korodira, a generalno govoreći, svi metali s redoks potencijalom nižim od vodika vrlo lako korodiraju.⁹⁰ Dijelovi površine koji imaju manji standardni elektrodni potencijal djeluju kao anode te se ionizacijom i otapanjem u elektrolitu metal troši. Višak elektrona putuje kroz metal prema dijelovima s većim standardnim elektrodnim potencijalom, katodama, gdje se elektrokemijskom redukcijom vežu na njih. Nakon ovih primarnih reakcija

⁸³ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 3.

⁸⁴ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 21.

⁸⁵ Ibid., str. 34.

⁸⁶ Ibid., str. 35.

⁸⁷ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/korozija>, pristupljeno: srpanj 2024.

⁸⁸ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 14.

⁸⁹ Kemijski rječnik, <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=redoks+potencijal>, pristupljeno: srpanj 2024.

⁹⁰ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 37

često slijede i sekundarne kojima se formiraju čvrsti produkti poput hrđe i patine. Ti slojevi mogu se ili vezati za površinu i tako usporiti korodiranje, ili se odvojiti podloge čime se korozija originalnog materijala nastavlja.⁹¹

Prva opisana pojava spada u kategoriju epitakličnih promjena kod kojih novi sloj minerala nastaje direktno na donjem sloju bez da mijenja njegovu teksturu stvarajući zaštitnu barijeru. S druge strane, kod topotakličnih promjena se formira novi mineralni sloj koji može uzrokovati promjenu kristalne rešetke originalnog sloja. Iako novi sloj nema direktnu strukturnu vezu s donjim slojem, i dalje postoji distinkcija između slojeva. Dakle, novi se sloj formira na starom, ali se u procesu može promijeniti kristalna struktura starog sloja, što može dovesti do ljuštenja i nastavka korozije. Kod rekonstruktivnih promjena stvara novi produkt koji je potpuno drugačiji od originalnog koji se kroz kemijske i elektrokemijske reakcije postepeno gubi.⁹²

U idućem poglavlju bit će prikazano kako razumijevanje formiranja korozivnih produkata i poznavanje redukcijskih potencijala elemenata pomaže predvidjeti korodiranje metala u legurama bronce.

2. 2. 2. 1. Korozivni produkti bronce

Na razvoj korozije na brončanim objektima utječe više faktora koje općenito možemo podijeliti na unutarnje, poput kemijske strukture i fizikalnih svojstva materijala; te vanjske koji se odnose ambijentalne uvjete u kojima se nalazi sami objekt (temperatura, tlak, relativna vlažnost...).⁹³

Kao što je objašnjeno ranije, elementi koji grade leguru svojom specifičnom strukturom i svojstvima uzrokuju različit transfer iona, a time i različito manifestiranje korozivnih procesa i produkata.

Na primjer, najčešći legirni element u broncama, kositar, ima tendenciju nakupljati se u vanjskim slojevima formirajući kasiterit (SnO_2). On osim što estetski gradi glatku i ujednačenu zelenkastu patinu, služi i kao zaštitna barijera.⁹⁴ Upravo radi tog pasivnog površinskog sloja, bronce s visokim udjelom kositra su otpornije na koroziju.⁹⁵ Suprotno tome, zbog razlike redoks potencijala između bakra i cinka, cink u bakrenim legurama korodira i tamni lakše od bakra. To bi značilo da će brončana legura s većim udjelom cinka biti podložnija koroziji. Nadalje,

⁹¹ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/korozija>, pristupljeno: srpanj 2024.

⁹² SCOTT DAVID A., op. cit., str. 13.

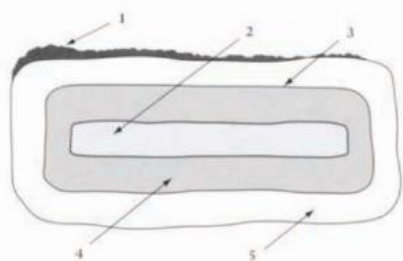
⁹³ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 36.

⁹⁴ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 15.

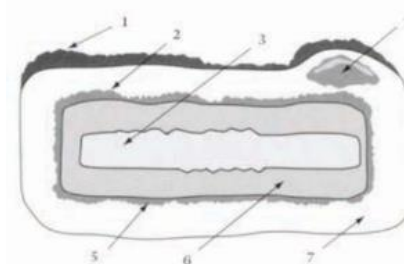
⁹⁵ HUISMAN HANS et. al., Change lost: Corrosion of Roman copper alloy coins in changing and variable burial environments, *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 47, 2023., 103799, 1.-21., str. 4.

legure s cinkom su podložne decinkifikaciji (gubitku cinka) koja slabi materijal i dovodi do stvaranja rupičaste i nepravilne površine.⁹⁶

Olovo, koje je također česti dodatak broncama, je netopivo u bakru na sobnoj temperaturi, pa se javlja u obliku pojedinačnih globula u bakrenoj leguri što može uzrokovati teški oblik korozije. Naime, globule olova su okružene katodnim područjima bakra, što često vodi do oksidacije olova čime se formiraju karbonati ili oksidi. Također, organske kiseline u neodgovarajućim uvjetima skladištenja mogu stvoriti bjelkasti sloj na bronci ili veće korozijske izrasline oko olovnih globula. Takva kombinirana korozija bakra i olova može uzrokovati daljnju mješovitu mineralizaciju na površini. Slični procesi mogu se pojaviti i u legurama bakra koje sadrže arsen i antimon, ali za sada ne postoji dovoljno istraživanja o njima.⁹⁷



Grafički prikaz 5. 1) organske naslage; 2) metalna jezgra; 3) originalna površina; 4) kuprit 5) malahit/azurit/kloridi...; SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art, Corrosion, colorants, conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002, 8.



Grafički prikaz 6. 1) organske naslage 2) oštećena originalna površina) 3) metalna jezgra 4) korozijska nakupina 5) kloridi 6) kuprit 7) malahit/kuprit...; SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art, 8.

Iako unutarnji faktori direktno uvjetuju koji korozivni produkti se mogu formirati, okoliš pod utjecajem vrste i koncentracije elemenata u okolišu (osobito iona, kisika i soli), vlage, temperature, tlaka i sl. također značajno utječe na korozivne procese predmeta od legura bakra.⁹⁸ U ovom paragrafu predstaviti će se korozivni produkti koji su karakteristični za određeni tip okoliša, a s obzirom na nalazišta predmeta istraživanja ovog rada, naglasak će se staviti na artefakte pronađene pod zemljom te u termalnim izvorima.

Gotovo nezaobilaznom reakcijom bakra i kisika na površini predmeta formira se bakrov (I) oksid (Cu_2O) tj. kuprit. Daljnjim otapanjem bakra, on se ili taloži u jezgri ili migrira prema površini gradeći kompaktni sekundarni sloja kuprita.⁹⁹ Kuprit je tamno smeđe do crvene boje,

⁹⁶ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 15.

⁹⁷ Ibid., str. 16.

⁹⁸ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 13.

⁹⁹ CRONYN, J. M.: The Elements of Archaeological Conservation, Routledge, London and New York, 1990., str. 217.

ali može biti i žut ili narančast, ovisno o nečistoćama, morfologiji i veličini kristala. Kuprit nastaje u svim korozivskim okolišima, od čiste atmosfere do morskog okoliša ili tla.¹⁰⁰ Vanjski sloj reagira s tvarima iz okoliša što najčešće dovodi do formacije karbonata ili klorida.¹⁰¹



Slika 10. Rak bronce na kovanici; bronze disease - NumisWiki, The Collaborative Numismatics Project (forumancientcoins.com), pristupljeno: rujan 2024.



Slika 11. Zeleno-plavi slojevi malahita i azurita na tamno smeđem sloju kuprita, ŠATOVIĆ, D., Metalni materijali u kiparstvu - Skripta za konzervatore-restauratore, ALU Zagreb, 2020., 46.

U prisutnosti ugljikovog dioksida formiraju se karbonati-svijetlo zeleni malahit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) i plavi azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). Ovi karbonati grade zaštitni sloj karakteristične boje, tzv. "plemenitu" patinu i češći su kod artefakata izloženih koroziji tla nego atmosferskim uvjetima.¹⁰² Ukoliko u okolišu pak postoje kloridni ioni, oni migriraju kroz zaštitni sloj stvarajući bjelkasti sloj bakrovih (I) klorida tj. nantokita.¹⁰³ Ovaj tip korozije se formira između unutarnjeg korozivskog sloja i površine bronce te dok su zaštićene od vanjskih utjecaja nantokit ostaje stabilan (Grafički prikaz 7.).¹⁰⁴ Međutim, kloridna korozija izgrađuje se brzo zbog čega je korozivska kora često vrlo porozna. Na taj način kisik i voda prodiru do metala i reagiraju s nantokitom, tvoreći paratakamit u obliku blijedozelenog praha.¹⁰⁵ Taj fenomen se zbog izrazito destruktivnog djelovanja naziva i "rak bronce" (Slika 10.).¹⁰⁶

¹⁰⁰ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 43.

¹⁰¹ CRONYN, J. M, op. cit, str. 217.

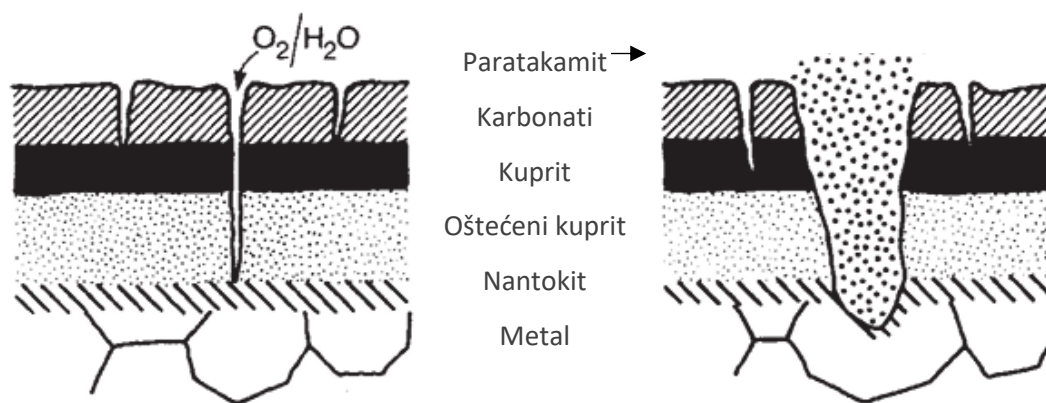
¹⁰² ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 43.

¹⁰³ CRONYN, J. M, op. cit, str. 219.

¹⁰⁴ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 46.

¹⁰⁵ CRONYN, J. M, op. cit, str. 219.

¹⁰⁶ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 46.



Grafički prikaz 7. Razvijanje "raka bronce", CRONYN, J. M.: *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London and New York, 1990., 227.

Dok su navedeni spojevi viđeni u raznim uvjetima, u nastavku će se predstaviti i neki od onih koji zahtijevaju specifične okoliše.

Jedno od najčešćih, ali i potencijalno najagresivnijih nalazišta za bakrene artefakte je upravo tlo.¹⁰⁷ Naime, zbog često visokog udjela vlage i prisutnosti otopljenih soli u zemlji nastaje mali električni otpor što omogućava ubrzani proces korozije.¹⁰⁸ Brojni lako promjenjivi faktori poput strukture i vrste tla, njegovih kemijskih svojstava, dubine nalazišta, prisutnosti kisika, kretnje i sastavu podzemnih voda te mnogih drugih čine koroziju nepredvidivom i teškom za generalizirati, stoga svakom slučaju treba pristupiti individualno.¹⁰⁹

Osim već spomenute dvoslojne kombinacije kuprita i malahita, zbog navedenih varijabli može doći do raznih promjena u kemijskoj strukturi korozivnih produkata nastalih na artefaktima pod zemljom. Primjerice, tla bogata organskim materijalima kao i tla iznad vapnenačkih stijena sadrže visoke razine ugljičnog dioksida i mogu biti vrlo agresivna. Naime, u kombinaciji s vlagom iz zemlje, CO₂ može stvoriti ugljičnu kiselinu koja izravno djeluje na metal sprječavajući formiranje zaštitnog površinskog sloja.¹¹⁰ Na taj način mogu nastati topljivi proizvodi korozije koji za sobom ne ostavljaju ništa osim možda zelene mrlje korozivskih produkata na nekadašnjem mjestu artefakta.¹¹¹ Brončani novčići su ponekad bili toliko korodirani da ih ni metal detektori nisu mogli otkriti, dok su drugi izgubljeni tijekom restauracije jer nakon uklanjanja korozivskih slojeva nije ostalo ništa.¹¹²

¹⁰⁷ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 35.

¹⁰⁸ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 46.

¹⁰⁹ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 35.

¹¹⁰ Ibid. str. 37

¹¹¹ CRONYN, J. M., op. cit., str. 219.

¹¹² HUISMAN H., op. cit., str. 2.

U drugim uvjetima, ugljični dioksid i voda stvaraju topljivi kalcijev bikarbonat koji može štiti broncu od korozije jer ograničava otapanje bakrovih iona.¹¹³ Također, u naslagama s niskim redoks potencijalom oksidni i karbonatni slojevi ne nastaju te je korozija bakra je vrlo mala, čak i u kiselim uvjetima. Međutim u prisustvu sulfida u tlu, bakrene legure postaju rupičaste i prekrivene tamnim sulfidima.¹¹⁴

Bakrove sulfide je često teško identificirati, ali je poznato da im je za nastajanje potreban sumporovodik (H_2S) koji je čest u industrijskim okruženjima, ali i u umjetnim patinama bronce.¹¹⁵ U takvim sredinama stvara se porozni sloj $Cu_{1-2}S$.¹¹⁶

Međutim, sulfidi su također pronađeni i u termalnim izvorima gdje nastaju redukcijom topivih sulfata djelovanjem anaerobnih bakterija na biljne tvari. Naime, u istraživanju iz 1881. proučavana je patina na rimskim kovanicama i medaljama pronađenim u francuskim mineralnim izvorima te je identificirana prisutnost halkocita (Cu_2S), halkopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4), kovelita (CuS) i tetraedrita ($(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$).¹¹⁷ Ovo su primjeri složenog niza korozije pri čemu koroziju uz prisustvo kisika prati zakopavanje u anaerobnom okruženju gdje se produkti korozije nadalje transformiraju.¹¹⁸ Ovi sulfidi mogu formirati čvrste ili porozne kore tamne boje (modra, siva, crna) koje dobro prijanjaju za metalnu jezgru ili se odvajaju od nje.¹¹⁹

U sličnim uvjetima bogatim anaerobnim bakterijama uz rijeku Temzu u Londonu pronađene su rimske bronce iz prvog stoljeća prekrivene mutnim, zlatnim sulfidnim slojem preko crne korozijske kore. Rendgenska difrakcija je pokazala da su neki zelenkasti slojevi na objektima sastavljeni od antlerita ($Cu_3(OH)_4(SO_4)$) i neobičnog sulfata minerala gildita ($CuFe(SO_4)_2(OH) \cdot 4H_2O$). Ovaj površinski zlatni sloj, koji je ponekad pogrešno smatran lažnom pozlatom, sastoji se od halkopirita ($CuFeS_2$) ili pirotita ($Fe_{1-x}S$), a često i u njihovoj kombinaciji.¹²⁰ Za njihovu formaciju potrebna je dostupnost Fe^{2+} iona u sulfidnoj okolini.¹²¹

¹¹³ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 37.

¹¹⁴ CRONYN, J. M., op. cit., str. 67.

¹¹⁵ Ibid., str. 44.

¹¹⁶ HUISMAN H., op. cit., str. 4.

¹¹⁷ CRONYN, J. M., op. cit., str. 228.

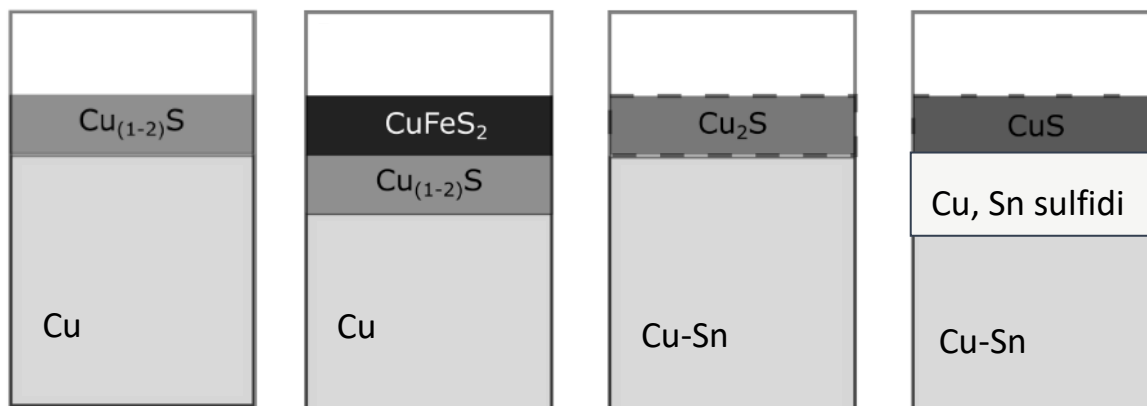
¹¹⁸ HUISMAN H., op. cit., str. 4.

¹¹⁹ CRONYN, J. M., op. cit., str. 216.

¹²⁰ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 230.

¹²¹ HUISMAN H., op. cit., str. 4.

U slatkim vodama također su identificirani crni romarkit (SnO) i bijeli hidroromarkit ($\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$) na legurama s kositrom.¹²²



Grafički prikaz 8. Shematski prikaz različitih sulfidnih korozivnih produkata na bronci, HUISMAN HANS et. al., *Change lost: Corrosion of Roman copper alloy coins in changing and variable burial environments*, str. 4.

Među spojevima karakterističnim za brončane predmete koji su izloženi urbanim gradskim uvjetima ističu se bakrovi sulfati brokantit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$), antlerit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$) i posnjakit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).¹²³ Mnogi drugi korozivni produkti koji se pojavljuju na bronci zajedno sa svojim osnovnim obilježjima navedeni su u Tablici 6.

¹²² CRONYN, J. M., op. cit., str. 210.

¹²³ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 43.

Tablica 6. Najčešće prisutni korozijski produkti na bronci; ŠATOVIĆ, D. Metalni materijali u kiparstvu - Skripta za konzervatore-restauratore, ALU Zagreb, 2020., str. 29.

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
bakrov(II) hidroksid sulfat	brokantit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_4$	tamno zelen
bakrov(II) hidroksid sulfat	antlerit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_4$	sjajno zelen
bakrov(II) hidroksid sulfat monohidrat	posnjakit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	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
kositrov(II) oksid	romarkit	SnO	smeđ
kositrov(IV) oksid	kasiterit	SnO_2	bijel
kositrov(II) oksid dihidrat	hidroromarkit	$\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	smeđ
bakrov hidroksid nitrat	gerardit	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	
bakrov hidratizirani oksalat		$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	

2. 2. 2. 2. Konzervacija i tretiranje korozije na brončanim artefaktima

Korozija je ireverzibilan proces koji, iako se ne može u potpunosti spriječiti niti zaustaviti, konzervatorskim tehnikama može se kontrolirati i usporiti.¹²⁴ U nastavku će se pokušati sažeto prikazati razvoj pristupa konzervaciji bronce te predstaviti neke od najučestalijih suvremenih tehnika.

Konzervacija i restauracija antičke bronce kroz povijest je prošla kroz značajne promjene odražavajući razvoj tehnika i razumijevanja materijala. Tradicionalni pristupi konzervaciji brončanih artefakata, osobito u razdoblju od kraja 19. do sredine 20. stoljeća, bili su usmjereni na čišćenje korozivskih produkata često koristeći grube mehaničke, kemijske i elektrolitičke metode, lokalno ili na cijelom predmetu. Zbog nedostatka istraživačkih radova, mnogi predmeti koji i nisu bili pod rizikom, tretirani su kao da zahvaćeni rakom bronce. Rezultati tih tretmana često su bili radikalni, uklanjajući patinu do sjajnog metala.¹²⁵ Nasuprot tome, u nekim kulturama, kao što je kineska, gdje su brončane patine visoko cijenjene, konzervacija bez tretmana bila je uobičajena praksa, čime su se očuvali autentičnost i povijesna vrijednost predmeta.

U suvremenoj konzervaciji dolazi od sve većeg naglaska na minimalnim intervencijama i očuvanju što većeg broja izvornih podataka koje površinski slojevi korozije mogu nositi. Preporuke stručnjaka sve češće uključuju čišćenje samo onoga što je apsolutno nužno, a u slučaju odluke odstranjivanja patine, preporuča se očuvati netaknutu korodiranu površinu na barem jednom manjem dijelu brončanog artefakta. Ovaj pristup, u kombinaciji sa sve naprednijim tehnologijama za analizu materijala omogućava konzervatorima da donesu informirane odluke koje balansiraju između estetskog, povijesnog i znanstvenog značaja brončanih artefakata.¹²⁶

Mjere arheološke konzervacije započinju preuzimanjem objekta s njegovog nalazišta. Dok je za većinu objekata uobičajeno pripremiti uvjete sličnim dotadašnjim, za metale je potrebno ograničiti korozivne procese limitirajući pristup kisika i vlage. S obzirom da takve tehnike dugoročno nameću ograničenja proučavanju i prezentiranju, a i često ne sprječavaju potpuno propadanje, primjenjuju se aktivne tehnike stabilizacije.¹²⁷

¹²⁴ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 35.

¹²⁵ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 353.

¹²⁶ Ibid., str. 357.

¹²⁷ CRONYN, J. M., op. cit., str. 69.

Prije nanošenja novih materijala na broncu, potrebno je ispitati prirodu i sastav patine, odrediti stupanj korozije te obratiti posebnu pažnju na mogućnost prisutnosti aktivnih klorida te očistiti površinu predmeta od nečistoća.¹²⁸

Za površinsko čišćenje preporuča se mehaničko čišćenje kistovima s mekom dlakom od umjetnih vlakana, kirurškim skalpelom, ručnom brusilicom s nastavkom od prirodnih dlaka ili sličnim specijaliziranim alatima.¹²⁹ Također se često koristi i tehnika mikropjeskarenja staklenim kuglicama koje pod tlakom udaraju o površinu predmeta uvlačeći se u najmanje pore skidajući korozijske naslage te polirajući površinu. Ipak, staklene kuglice su pokazale određenu deformaciju površine na mikroskopskoj razini.¹³⁰ Međutim, iako mehaničke metode nisu termodinamički invazivne poput kemijskih i elektrolitičkih metoda, preporučljivo ih je izvoditi pod povećanjem kako se ne bi oštetili zaštitni slojevi.¹³¹ Iz tih razloga čišćenje artefakata uvijek treba izvoditi stručnjak s iskustvom.¹³²

U specifičnim slučajevima korozije, poput kovanica skupine A ovog istraživanja, ponekad se polazi za eksperimentalnim metodama uklanjanja korozijskih produkata. Primjerice, Goodburn-Brown (1996.) testirao je različite metode čišćenja na 45 brončanih rimskih kovanica s tvrdim korama od bakrenih sulfida. Najuspješnije rezultate pokazala je elektroliza u 5% otopini natrij karbonata i čišćenje vodenom otopinom od 5% dietilentriaminpentaacetatne kiseline (DTPA) s 0,5%



Slika 12. Do pola očišćena kovanica s korozijskom korom od halkopirita i ispod nje praškastim slojem sulfida; SCOTT DAVID A., *Copper and Bronze in Art, Corrosion, colorants, conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002, 196.

Triton x-100, biorazgradivim neionskim surfaktantom. DTPA, kao i ostali kelati, djeluje na način da se veže za metalne katione i zadržavaju ih u otopini. Netopivi sulfati se pod djelovanjem gela pretvaraju u topive amonijeve sulfate, stoga je površinu objekta je potrebno dobro isprati nakon upotrebe.¹³³ Ovi tretmani nisu uništili mikrostrukturne detalje, eventualno blago jetkanje na površini, a mnogi predmeti su pokazali izuzetno očuvanu površinu.¹³⁴

¹²⁸ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 377.

¹²⁹ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit. str. 43.

¹³⁰ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 361.

¹³¹ MALETIĆ ANTONIJA.: Konzervatorsko-restauratorski zahvati na fibuli od bakrene slitine i željeznom nožu, *Godišnjak Hrvatskog restauratorskog zavoda* 1/2010, str. 272.

¹³² VAGI DAVID L., *Volume II: Coinage*, op. cit., str. 162.

¹³³ POLOŠKI, N., *Čišćenje zidnih slika*, ALU Zagreb, 2020., str. 22

¹³⁴ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 369.

Ipak, u razgovoru s konzervatorima-restauratorima arheoloških objekata objašnjeno je da je suvremena struka sklonija mehaničkim metodama čišćenja u usporedbi s kemijskim i elektrolitičkim zbog bolje kontrole i sigurnosti čitavog procesa.

Nakon čišćenja potrebno je zaštititi i stabilizirati površinu prije nego se korozijski procesi reaktiviraju.¹³⁵ Ipak, ukoliko se utvrdi prisutnost bakrovih klorida potrebno ih je neutralizirati prije nanošenja ikakvih premaza.¹³⁶ Naime, prisutnost aktivne kloridne korozije može negativno utjecati na uspješnost stabilizacije objekta.¹³⁷ Postupci neutralizacije mogu uključivati uklanjanje vlage zagrijavanjem predmeta na niskoj temperaturi te namakanje u destiliranoj vodi ili otopini natrijevog bikarbonata.¹³⁸

Pri odabiru premaza ključno je da bude lako uklonjiv te da ne mijenja estetski izgled objekta, uključujući sjaj, boju i teksturu. Uz to, idealna prevlaka mora imati dobru adhezivnost na podlogu, pružati potpunu pokrivenost, biti jednostavna za nanošenje i dugotrajna.¹³⁹

Od inhibitora korozije najpopularniji i najefektivniji je benzotriazol (BTA).¹⁴⁰ Mehanizam ove vrste inhibicije funkcionira tako da se kation Cu^+ veže za molekulu benzotriazola čineći kuprit inertnim i onemogućujući nastajanje nantokita. Na taj način je stvorena barijera koja štiti preostali bakar i zaustavljena daljnja korozija.¹⁴¹ Utvrđeno je da je benzotriazol vrlo učinkovit za dugotrajnu stabilizaciju ako je predmet skladišten u prikladnim uvjetima. Ipak ni ova metoda nije bez mana. Niski pH te prisutnost klorida mogu onemogućiti potpunu stabilizaciju korozije. Također, bitno je naglasiti da je BTA štetan za zdravlje i okoliš te je potrebna posebna opreznost kod rukovanja njime.¹⁴²

Iduća uobičajena suvremena praksa u konzervaciji bronce je konsolidacija Paraloidom B72.¹⁴³ Ova termoplastična akrilna smola koristi se radi reverzibilnosti i stabilnosti u različitim

¹³⁵ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit. str. 48.

¹³⁶ DE CARO TILDE et. al., Application of μ -Raman Spectroscopy to the Study of the Corrosion Products of Archaeological Coins, Acta IMEKO, Vol. 10, No. 1, 2021, 234-240., str. 238.

¹³⁷ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 379.

¹³⁸ DE CARO TILDE, op. cit. 238.

¹³⁹ ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, op. cit., str. 48.

¹⁴⁰ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 377.

¹⁴¹ MALETIĆ ANTONIJA, op. cit., str. 272.

¹⁴² SCOTT DAVID A., op. cit., str. 380.

¹⁴³ Paraloid B72 je bezbojna termoplastična akrilna smola. Po sastavu je etil metakrilat (70%) i metilakrilat (30%) kopolimer. Topiv je u toluenu, ksilenu, acetonu i metiletiketonu (MEK), djelomično topiv u izopropanolu, a netopiv u alifatskim hidrokarbonatima, vodi, uljima i mastima. Komercijalno je dostupan u formi prozirnih zrnaca bez mirisa. Blago je toksičan i može izazvati iritaciju kože (Conservation & Art Materials Encyclopedia Online (CAMEO), https://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid_B-72, pristupljeno: srpanj, 2024.)

mikroklimatskim uvjetima pružajući dugotrajnu zaštitu. Također, otporna je na habanje i s vremenom ne žuti.¹⁴⁴

Kroz razgovor s kolegicom Filipom Sršen iz Arheološkog muzeja u Splitu saznalo se za upotrebu zaštitnog premaza Parawax koji je novi „trend“ u konzervaciji metalnih artefakata. Parawax se sastoji od 2% Paraloida B72 i 5% Cosmoloida H80¹⁴⁵ u toluenu ili acetonu. Kolegica Sršen preferira korištenje toluena jer sporije hlapi te se zato ne kondenzira na sjajnijim površinama, ali je obavezno korištenje zaštitne opreme.

Za zaštitu bronce na otvorenom najčešće se koristi Incralac. Incralac je premaz koji se sastoji od epoksidiranog sojinog ulja, benzotriazola (ovdje djeluje kao UV stabilizator), kopolimera etil metakrilata i butil akrilata koji se koristi kao otopina toluena ili etanola. Ipak, s vremenom postaje netopljiv i degradira.¹⁴⁶

Zaštitni slojevi na arheološkim broncima ne garantiraju trajnu zaštitu te je potrebno provjeravati njihovo stanje i periodički ih obnavljati. Posebno je važno održavati prikladne mikroklimatske uvjete prostora u kojem se predmeti čuvaju. Relativna vlaga je glavni uzrok degradacije metalnih predmeta, a pošto promjene temperature uzrokuju promjene u relativnoj vlažnosti, ključno je izbjegavati veće oscilacije.¹⁴⁷ Preporučena temperatura za prostorije u kojima se čuvaju brončani artefakti je 18 °C i niže.¹⁴⁸ Za stabilizirane predmete od legura bakra dopuštena relativna vlažnost je najviše 70%, a za one koji nisu stabilizirane najviše 46%.¹⁴⁹ Takvi predmeti koji pokazuju znakove aktivne korozije trebaju biti odvojeni od ostatka zbirke. Skladišni prostori, općenito govoreći, trebaju biti redovito provjetravani, održavani čistima i uredno organizirani. Kovanice, kao osjetljive metalne predmete, najbolje je pohranjivati u zatvorenim spremnicima od inertnih materijala uz dodatak silika-gela kao sredstva za vezivanje vlage. Ako su dio izložbe, ove spremnike treba zamijeniti vitrinama koje pružaju sličnu zaštitu kao i spremnici u čuvaonicama.¹⁵⁰

¹⁴⁴ MALETIĆ ANTONIJA, op. cit., str. 272.

¹⁴⁵ Cosmoloida H80 je bezbojan i beskiselinski vosak koji se koristi za zaštitu metala od korozije. (Kremer Pigmente, <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/mediums-binders-glues/62800-cosmoloid-h-80.html>, posjećeno: kolovoz, 2024.)

¹⁴⁶ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 384.

¹⁴⁷ MALETIĆ ANTONIJA, op. cit., str. 272.

¹⁴⁸ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit. str. 51.

¹⁴⁹ MALETIĆ ANTONIJA, op. cit., str. 272.

¹⁵⁰ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit. str. 51.

2. 3. Instrumentalne analize

2. 3. 1. Važnost instrumentalnih analiza u očuvanju kulturne baštine

Zbog brzog propadanja kulturnog naslijeđa uzrokovanog rastućom razinom industrijalizacije i sve većom eksploatacijom kulturnih dobara u kapitalističkom društvu, raste i potreba za razvojem njegove zaštite. Uz podizanje svijesti javnosti te inzistiranju na visokom stupnju obrazovanja i stručnosti konzervatora-restauratora, sve veću važnost u unapređenju područja zaštite kulturne baštine čine suradnje sa znanstvenicima i inženjerima te primjena tehnologije.¹⁵¹

U kontekstu očuvanja kulturne baštine znanja znanstvenika prema vještinama konzervatora-restauratora i povjesničara umjetnosti se oduvijek nadopunjuju. Primjena prirodnih znanosti u nadilaženju problema očuvanja kulturne baštine započela je u 18. stoljeću, a prvi specijalizirani laboratorij za ovu vrstu posla osnovan je 1888. godine u Njemačkoj - *Chemisches Labor der Königlichen Museen zu Berlin*, danas poznat kao *Rathgen-Forschungslabor* (Istraživački laboratorij Rathgen), a od 1950. trend otvaranja muzejskih laboratorija se širi.¹⁵²

Interdisciplinarnost i primjena znanstvenih dostignuća omogućuju konzervatorsko-restauratorskoj struci detaljno i empirijsko određivanje stanja, porijekla i svojstava objekta.¹⁵³ Nadalje, instrumentalne metode i analitički pristup u konzervaciji uključuju i analizu okoliša u kojem je objekt pronađen, kao i kontrolu uvjeta za čuvanje predmeta (temperatura, relativna vlaga, polutanti).¹⁵⁴ Ukoliko se znanje o materijalu kojeg se tretira i njegovoj deterioraciji temelji na subjektivnim procjenama i nepotpunom razumijevanju stanja objekta, nerijetko dolazi do neželjenih rezultata tretmana.

Moderna etika konzervatorsko-restauratorske struke teži minimalnim intervencijama i preventivnom djelovanju, stoga je precizno određivanja faktora koji opisuju jačinu i brzinu degradacije ključno u donošenju informiranih odluka o hitnosti, načinu i opsegu sanacije. Napretkom tehnoloških ostvarenja omogućeno je da je mnogim instrumentalnim analizama potreban tek mikroskopski uzorak, dok su neke u potpunosti neinvazivne. Nadalje, uz pomoć

¹⁵¹ DESNICA VLADAN, Instrumentalna analiza, ALU Zagreb, 2012., str. 7.

¹⁵² DOMÈNECH ANTONIO, DOMÈNECH-CARBÓ MARÍA, COSTA VIRGINIA, Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Springer, New York, 2009., str. 1.

¹⁵³ DESNICA VLADAN, op. cit., str. 7.

¹⁵⁴ DOMÈNECH ANTONIO et. al, op. cit., str. 2.

instrumentalnih metoda omogućeno je i naknadno praćenje konzervatorsko-restauratorskih zahvata kako bismo ustanovili njihovu učinkovitost.

Postoje raznolike instrumentalne tehnike te je važno poznavanje što više njih kako bi se odabrala optimalna metoda ili njihova kombinacija. Naime, nijedna analitička metoda sama po sebi ne može pružiti sveobuhvatne informacije o svim aspektima objekta. Stoga je obično potrebno kombinirati više metoda koje djeluju komplementarno kako bismo u rezultatima stekli što cjelovitiju sliku.¹⁵⁵

Od uporabe jednostavnih optičkih mikroskopa do složenih suvremenih metoda kemijske analize, približavanje struke znanosti, ne samo da unapređuje samu struku, već također donosi značajne koristi javnosti, omogućujući održavanje i prezentaciju kulturne baštine u njenom optimalnom stanju.¹⁵⁶

2. 3. 2. Uvod u spektroskopiju

Iako je napretkom znanosti i tehnologije korištenje spektroskopskih instrumenata postalo relativno jednostavno, fizikalni i kemijski procesi koji se odvijaju u pozadini su znatno složeniji. U nastavku će se pokušati razjasniti osnovni mehanizmi na kojima počiva spektroskopija.

Spektroskopija je znanstvena disciplina koja proučava međudjelovanje elektromagnetskog zračenja¹⁵⁷ i materije. Atomska spektroskopija pruža podatke o elektronskoj strukturi atoma, dok je molekularna spektroskopija složenija jer uz elektronske prijelaze, obuhvaća rotacijske i vibracijske energije te daje informacije o karakterističnim vezama unutar molekule.¹⁵⁸

Različite vrste spektroskopskih tehnika koriste zračenja iz različitih područja elektromagnetskog spektra koje na drugačije načine reagiraju s materijom. Primjerice, niske frekvencije radio valova mogu potaknuti promjenu spina u jezgri ili elektronu atoma, dok

¹⁵⁵ DESNICA VLADAN, op. cit., str. 7.

¹⁵⁶ DERRICK MICHELE R., STULIK DUSAN, LANDRY JAMES M, Scientific Tools for Conservation: *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999., str. VII.

¹⁵⁷ Elektromagnetski spektar obuhvaća različite vrste elektromagnetskih valova, poredanih prema rastućim valnim duljinama od 10^{-15} m do 10^7 m. Unutar spektra nalazi se vidljivi dio elektromagnetskog zračenja tj vidljiva svjetlost, čije su valne duljine između 400 i 750 nm. Elektromagnetsko zračenje ima dvojaku prirodu, odnosno posjeduje i valna i čestična svojstva. (DESNICA VLADAN, op. cit., str. 10.)

¹⁵⁸ STUART BARBARA H., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons, Chichester, 2007., str. 109.

visoke frekvencije i snažna energija X zraka može razbiti molekularne veze u materijalu.¹⁵⁹ Unatoč različitom djelovanju na materijal, sve spektroskopske metode baziraju se na istim osnovnim principima. Kada se pripremljeni uzorak izlaže utjecaju određenog zračenja očekuje se jedna od tri osnovne vrste promjena u materijalu na molekularnoj razini: apsorpcija, raspršenje ili transmisija.¹⁶⁰

Ako energija zračenja odgovara energijskoj razlici između nivoa u atomu ili molekuli, zračenje će se apsorbirati, podižući elektron u pobuđeno stanje. Kako bi se vratio u svoje osnovno energijsko stanje, elektron će s vremenom emitirati višak energije u obliku fotona s prethodno apsorbiranom količinom energije. Bitno je napomenuti da je ovdje opisani proces atomske tranzicije kvantiziran, što znači da mora postojati točno određena energija za prijelaz između energijskih nivoa.¹⁶¹

Ukoliko na raspolaganju nema energijskih nivoa sa razlikama koje odgovaraju energiji fotona upadnog zračenja, materijal će za takvo zračenje biti transparentan, tj. neće doći do interakcije već će zračenje nesmetano prolaziti kroz materijal.¹⁶² Transmisijke analize baziraju se na tom svojstvu.¹⁶³

Svi gore navedeni fenomeni čine temelje djelovanja atomske spektroskopije. Dakle, svaki element ima elektrone na specifičnim energijskim razinama koje odgovaraju njegovoj atomskoj strukturi te mjerenje njene interakcije s elektromagnetskim zračenjem može otkriti sastav i strukturu materijala.¹⁶⁴

S druge strane, molekulske spektroskopije temelje se na karakterističnim gibanjima ili vibracijama koje ovise o čvrstoći veza i masama dijelova molekule.¹⁶⁵ Molekule imaju više stupnjeva slobode koji im omogućuju različita kretanja, uključujući ona prostorna poput translacije i rotacije, te interna kao što su vibracije i elektronski prijelazi. Translacije nemaju posebnu važnost u kontekstu spektroskopije, dok su rotacije i vibracije kvantizirane i specifične za svaku molekulu. Rotacije molekula se opažaju u dalekom infracrvenom i mikrovalnom

¹⁵⁹ PAVIA DONALD L., LAMPMAN GARY M., KRIZ GEORGE S., VYVYANI JAMES R., Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, Boston, 2014., str 13.

¹⁶⁰ DESNICA VLADAN, op. cit., str. 12.

¹⁶¹ DERRICK MICHELE R., STULIK DUSAN, LANDRY JAMES M, Scientific Tools for Conservation: *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999., str.chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/<https://sahussaintu.files.wordpress.com/2013/07/02-atomic-spectra-and-atomic-structure.pdf> , str.7.

¹⁶² DESNICA VLADAN., op. cit., str. 13.

¹⁶³ Ibid., str. 12.

¹⁶⁴ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/spektroskopija>, pristupljeno: veljača, 2024.

¹⁶⁵ DESNICA VLADAN., op. cit., str. 47.

području, a vibracije se detektiraju u srednjem infracrvenom području.¹⁶⁶ Vibracije predstavljaju periodička gibanja određene veze ili funkcionalne skupine unutar molekule i zbog raznolikosti načina na koji molekule mogu vibrirati vibracijske spektroskopije su najbogatije informacijama među molekulskim spektroskopijama.¹⁶⁷

Kako za molekulske, tako i za atomske metode, prati se zračenje koje se emitira, apsorbira ili raspršuje, te se bilježi pomoću detektora spektrometrijskih instrumenata.¹⁶⁸ Vrhovi (*peakovi*) vidljivi u dobivenom spektru označavaju apsorpcijska ili emisijska svojstva, tj. predstavljaju molekularni “otisak prsta” te se analiziraju kako bi se iz njih izvukle relevantne informacije.¹⁶⁹

Budući da svi spojevi apsorbiraju zračenja iz višestrukih područja elektromagnetskog spektra, molekularne aktivnosti u različitim dijelovima spektra pružaju komplementarne informacije za karakterizaciju materijala.¹⁷⁰ Iz tog razloga potrebno je poznavati više spektroskopskih tehnika kako bismo uvećali razumijevanje ispitivanog materijala.

U nastavku rada fokus će biti na spektroskopskim metodama koje su bile korištene u ovom istraživanju - FT-IR, XRF i XRD spektroskopiji.

2. 3. 2. 1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija, ili skraćeno FT-IR, je tehnika analize materijala koja koristi infracrveno zračenje za dobivanje spektra koji pruža informacije o molekulskom sastavu i strukturi uzorka, omogućujući dublje razumijevanje njegovih svojstava. U nastavku će biti razjašnjeni principi djelovanja FT-IR-a.

Pripremljeni uzorak se izlaže infracrvenom svjetlu koje obuhvaća valne duljine od 0.76 do 1000 μm .¹⁷¹ Za spektroskopske analize najvažniji će biti tzv. vibracijski dio infracrvenog spektra, koji se proteže od 2,5 do 25 μm . Naime, dio energije zračenja koji odgovara frekvencijama vibracija veza molekule se apsorbira, a drugi dio prođe kroz uzorak. Gotovo sve molekule s kovalentnim vezama apsorbiraju infracrveno zračenje, izuzev nepolarnih veza u simetričnim

¹⁶⁶ Edutorij, [Kemija 4 - 2.7.1. Molekulska spektroskopija, Područja elektromagnetskog spektra i odgovarajuća molekulska gibanja \(carnet.hr\)](#), pristupljeno: veljača, 2024.

¹⁶⁷ Edutorij, [Kemija 4 - 2.7. Elektromagnetsko zračenje i tvari \(atomska struktura tvari\), Molekulska spektroskopija \(carnet.hr\)](#), pristupljeno: veljača, 2024.

¹⁶⁸ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/spektroskopija>, pristupljeno: veljača, 2024.

¹⁶⁹ RTI Laboratories, [FT-IR Analysis | RTI Laboratories](#), pristupljeno: veljača, 2024.

¹⁷⁰ DERRICK MICHELE R., STULIK DUSAN, LANDRY JAMES M, Scientific Tools for Conservation: *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999., str. 4.

¹⁷¹ DESNICA VLADAN, op. cit., str. 47.

molekulama. Apsorpcijom energije, molekula ulazi u energijski uzbuđeno stanje tj. uzrokuje povećanje amplitude prirodnih vibracija molekule.¹⁷² Takve specifične energije koje ovise o vrsti veza funkcionalnih skupina molekule predstavljaju signal karakterističan za strukturu određene molekule.

Takav energijski signal očitava detektor uređaja te se predočuje kao interferogram, grafikon koji se sastoji od kombinacije sinusnih i kosinusnih valova koji prikazuju intenzitet zračenja kao funkciju razlike u optičkom putu između dva zračna snopa u interferometru. Interferometar je instrument koji prima mehaničke ili elektromagnetske valove iz izvora te ih obrađuje pomoću dvaju ili više detektora kako bi se postigla precizna mjerenja interferencije valova.¹⁷³ U FT-IR analizi se koristi Michelsonov tip interferometra s dva snopa te dva izvora zračenja, fiksnim i pokretnim ogledalom, detektorom i elektronikom.¹⁷⁴ Na interferogram se zatim primjenjuje Fourierova¹⁷⁵ transformacija, matematička operacija koja razdvaja takav kompleksan signal na pojedinačne frekvencije. Dakle, dobiveni spektar bit će u frekvencijskoj, a ne vremenskoj domeni što omogućuje daljnju analizu spektralnih karakteristika. Položaj spektralnih linija koje su zabilježene pruža informacije za kvalitativnu kemijsku analizu, dok njihov intenzitet odražava informacije o kvantiteti.¹⁷⁶ Osim karakteristične pozicije pika na infracrvenom spektru, intenzitet, oblik i struktura pika otkrivaju identitet funkcionalne skupine kemijskog spoja.¹⁷⁷ Također ponekad se zone različitih peakova preklapaju što dodatno otežava tumačenje, stoga ispravno iščitavanje FT-IR spektra zahtijeva stručnjake s iskustvom.¹⁷⁸

Najčešće se primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu identifikaciju organskih i polimernih te, u pojedinim slučajevima, anorganskih materijala u uzorcima svih agregatnih stanja. U konzervatorsko-restauratorskoj struci najčešće se koristi za analizu pigmenata, punila i veziva. Visoka osjetljivost omogućuje detekciju tragova tvari, što omogućuje provjeru čistoće uzorka i promjena u materijalu. Brzina i jednostavnost analize te snimanje velikog broja valnih duljina uz održavanje visoke rezoluciju i intenzitet signala, kao i relativno niske troškove, čine FT-IR atraktivnom metodom

¹⁷² PAVIA DONALD L., LAMPMAN GARY M., KRIZ GEORGE S., VYVYANI JAMES R, op.cit., str. 14.

¹⁷³ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/interferometar>, pristupljeno: veljača 2024.

¹⁷⁴ DESNICA VLADAN, op. cit., str. 51.

¹⁷⁵ Joseph Fourier (21. ožujka 1768. Auxerre, Francuska –16. svibnja 1830. Pariz) bio je francuski matematičar koji je značajno utjecao na matematičku fiziku kroz svoje djelo "Théorie analytique de la chaleur" (1822). U matematici je prvenstveno poznat po svom radu na području provođenja topline, po korištenju tzv. *Fourierovog niza* za rješavanje diferencijalnih jednadžbi te po konceptu *Fourierove transformacije*. (Britanica, <https://www.britannica.com/summary/Joseph-Baron-Fourier>, pristupljeno: svibanj, 2024.)

¹⁷⁶ Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/spektroskopija>, pristupljeno: veljača, 2024.

¹⁷⁷ PAVIA DONALD L., LAMPMAN GARY M., KRIZ GEORGE S., VYVYANI JAMES R, op.cit., str. 25.

¹⁷⁸ RTI Laboratories, [FT-IR Analysis | RTI Laboratories](https://www.rti.com/FT-IR-Analysis), pristupljeno: veljača, 2024.

za istraživače i stručnjake u različitim područjima. Ipak, potrebno je osvijestiti i ograničenja ove metode.

Iako FT-IR spektroskopija pruža bogate informacije o kemijskim vezama i strukturi molekula, nedostatak sposobnosti detekcije atoma ili monoatomskih iona ograničava njenu primjenu u određenim situacijama. Također, analiza vodenih otopina može biti problematična zbog snažne apsorpcije vode IR zračenja. Kompleksne mješavine također predstavljaju izazov, jer rezultiraju složenim spektrima čija interpretacija može biti zahtjevna.¹⁷⁹

2. 3. 2. 2. Rentgenska fluorescentna analiza (XRF)

Rentgenska fluorescentna analiza ili XRF (*X-ray fluorescence analysis*) spektroskopija je neinvazivna tehnika koja koristi rentgensko zračenje¹⁸⁰, tj. X-zrake, za određivanje elementnog sastava materijala.

Kada se uzorak izloži snopu X-zraka, energija može biti apsorbirana i prenesena na elektron u orbitali najbližoj jezgri. Ako X-zraka ima dovoljnu energiju dolazi do izbacivanja elektrona iz atoma, a praznine koje nastanu u elektronskim ljuskama popunjavaju se elektronima iz vanjskih ljusaka. Tijekom tog procesa emitira se karakteristično tzv. fluorescentno zračenje koje omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu identifikaciju prisutnih elemenata.¹⁸¹

Pri analizi dobivenih rezultata i interpretaciji spektara treba uzeti u obzir da, iako XRF spada u površinsku metodu, informacije koje se ovdje dobivaju mogu izvirati iz dubine do oko 100-300 mikrometara (0,1 – 0,3 mm), što znači da se mogu detektirati sastavni elemente slojeva materijala i ispod vidljivog, površinskog sloja. Dakle, u svakom spektru su zapravo sadržane informacije iz nekoliko slojeva materijala, što je često otežavajuća okolnost prilikom interpretacije dobivenih rezultata. Prilikom iščitavanja spektara također treba voditi računa da se radi o semi-kvantitativnoj metodi, tj. određivanje koncentracije je isključivo relativno. To znači da, iako je visina signala (*peak height*) pojedinog elementa u spektru proporcionalna njegovoj koncentraciji, samo na osnovu visine signala nije moguće utvrditi njegov točan postotni udio, jer na količinu detektiranog signala osim njegove koncentracije utječe cijeli niz

¹⁷⁹ DESNICA VLADAN., Instrumentalna analiza, op. cit. str. 52.

¹⁸⁰ Rendgensko zračenje pripada visokoenergetskom dijelu elektromagnetskog spektra, smještenom između UV zračenja i gama zračenja (valnih duljina 0,001 do 10 nm). Može nastati prirodnim procesima u svemiru, u rendgenskoj cijevi kada brzi elektroni udaraju u metalnu anodu ili u uređajima poput betatrona i sinkrotrona. (Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/rendgensko-zracenje>, pristupljeno: kolovoz, 2024.)

¹⁸¹ STUART BARBARA H., op. cit., str. 234.

drugih faktora (tzv. matrični efekti, međusobna interakcija elemenata unutar materijala, dubina pobude ovisno o energiji primarnog snopa, stupanj atenuacije fluorescentnog zračenja u zraku i samom materijalu ovisno o energiji sekundarnog zračenja itd.). Također, bitno je naglasiti da najjači signal (relativna najveća koncentracija) ne dolazi nužno iz elemenata koji su odgovorni za primarni materijal koji se istražuje, već percipirana boja može biti rezultat nekih elemenata (tj. pigmenta) koji su dodani u samo malo koncentraciji.¹⁸²

XRF je popularan zbog svoje brzine, osjetljivosti, jednostavnosti i mogućnosti analize velikog broja uzoraka bez oštećivanja materijala.¹⁸³ Ipak, važno je znati da XRF omogućuje detekciju elemenata atomskog broja od 13 – 92 (od aluminija do urana), tako da je njome moguće identificirati samo anorganske spojeve.¹⁸⁴

2. 3. 2. 3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija poznatija pod imenom XRD (*X-ray diffraction*) je metoda koja se koristi za proučavanje kristalne strukture materijala. Ova metoda je stoga primjenjiva isključivo na kristalnim materijalima u što spada oko 95% svih anorganskih tvari.

Najčešće se koristi s praškastim uzorcima koji se izlažu snopu X-zračenja. Zrake se reflektiraju od kristalnih ravnina atoma, stvarajući interferencijske efekte koji rezultiraju karakterističnim difrakcijskim uzorkom. Ovaj uzorak sastavljen od serija svijetlih i tamnih linija nastaje zbog konstruktivne interferencije zraka reflektiranih s različitih kristalnih ravnina. Svaka tvar ima svoj jedinstveni difrakcijski obrazac što omogućuje identifikaciju materijala usporedbom s uzorcima iz baza podataka.¹⁸⁵ Rezultati se analiziraju pomoću Fourierove transformacije kako bi se precizno odredile pozicije atoma u materijalu.

XRD se često koristi za identifikaciju vrsta metala, analizu procesa proizvodnje, te posebno za karakterizaciju korozivskih produkata.

Prednost ove metode je što uzorak može biti sitan (od 0,1 mm), ali mora biti pomno pripremljen jer može doći do preklapanja različitih faza u smjesi što može otežati kvantitativnu analizu.¹⁸⁶

¹⁸² DESNICA VLADAN, Rezultati laboratorijskog istraživanja, 2024.

¹⁸³ STUART BARBARA H., op. cit., str. 234.

¹⁸⁴ DESNICA VLADAN, Rezultati laboratorijskog istraživanja, 2024.

¹⁸⁵ DESNICA VLADAN, Instrumentalna analiza, op. cit., str. 39.

¹⁸⁶ STUART BARBARA H., op. cit., str. 231.

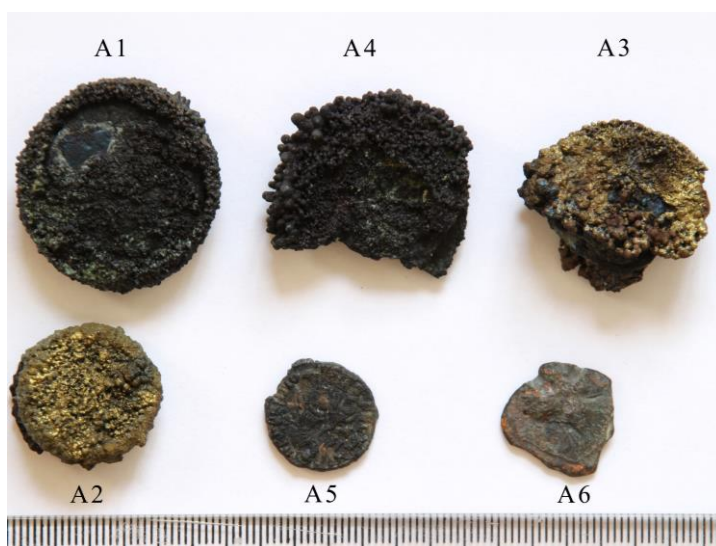
3. KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKA I PRIRODOSLOVNA ISTRAŽIVANJA

3. 1. Opis zatečenog stanja

U kratkim crtama bit će opisano zatečeno stanje svake kovanice, a vizualni prikaz sadržan je u Prilozima na kraju rada.

3. 1. 1. Skupina A

Kovanice iz skupine A su u vrlo lošem stanju. Izuzev kovanica A5 i A6, primjerci su zahvaćeni teškim oblikom korozije te je upitno opće prisustvo originalnog metala ispod korozijske kore.



Slika 13. Zatečeno stanje kovanica skupine A, cjelina, „lice“, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



Slika 14. Zatečeno stanje kovanica skupine A, cjelina, „naličje“ fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb

Uzorke A1 i A4 karakterizira tamna tvrda korozijska kora s gotovo stalagmitastom teksturom. Oba uzorka imaju veće “stalagmite” na rubovima nego u središtu gdje je površina ujednačenija. Kora je generalno tamnosive boje te na dijelovima u tonovima smeđe, ljubičaste i tirkizne te s ponegdje plavičastim odsjajem. Također, mjestimice su vidljive svijetle naslage u udubljenima.

Dok je A1 u potpunosti obgrljen korom, A4 nije očuvan u cjelini, već je otprilike $\frac{1}{4}$ ukupne mase odlomljena, što pruža uvid u slojevitost nastale korozije. S jedne strane uzorka A1 manji dio površine je gladak i tamno plave boje koja se presijava na svjetlu, a na rubovima tog područja kora je bjelkasta.

Kovanice A2 i A3, s druge strane, zahvaćene su tvrdom korozivnom korom sa zlaćanom površinom. Površina korozijske kore kovanice A2 je hrapava i kvrgava smeđe boje sa zlatnim odsjajem na najispupčenijim dijelovima, dok je tamnosiva u udubljenjima. S jedne strane je otprilike $\frac{1}{4}$ kore napukla i odlomila se u jednom komadu. Jezgra uzorka je crne boje, a vidljiva je i korodirana površina rimske kovanice. Na unutrašnjem dijelu odlomljenog komada kore vidljive su bijele naslage koje nalikuju na naslage soli.

Površina kore uzorka A3 je vrlo nepravilna i neujednačena te se na mjestima rastvara u tamnosmeđe do crne slojeve, s plavičastim odsjajem na dijelovima, koji se nalaze ispod zlatnih i smeđih. Tekstura kore je mjestimično glatka, ponegdje je hrapava sa sitnim bodljama, dok negdje tvori kvrgave strukture. Bočni pogled na kovanicu otkriva slojevitost korozijske kore i dezintegriranu metalnu jezgru.

Kovanice A5 i A6 nisu zahvaćene korozijskom korom, ali im je površina prekrivena tamnom patinom koja je mjestimice zelenkasta, a mjestimično ima bakreni odsjaj.

Kovanica A5 je najbolje očuvani primjerak ove skupine. Patina, zajedno s korozijom, stvorila je tamnu hrapavu i neujednačenu površinu kovanice, a rubovi kovanice su nepravilni. Dizajn reversa je djelomično očuvan i prepoznatljiv, dok je reljef aversa dezintegriran djelovanjem korozije, vidljiv bolje pod kosim svjetlom. Površina je razlomljena te je vidljiva smeđa, zelenkasta i bakrena patina.

Kovanica A6 izrazito je nepravilnog oblika i hrapave do kvrgave teksture s izlizanim rubovima. Površina je sivosmeđe boje s dijelovima s bakrenim odsjajem i zelenkastom patinom. Također su vidljive naslage nečistoća u udubljenjima. Na reversu su pod kosim svjetlom uočljivi nečitljivi detalji originalnog reljefa.

3. 1. 2. Skupina B

Kovanice ove skupine, izuzev par iznimki, su generalno loše očuvane i izlizane, s jednim ili više slojeva korozije. Patina često dolazi u kombinaciji karakteristične zeleno-plave boje i crvenkasto-smeđe s različitim naslagama u udubljenjima. Na pojedinim kovanicama još su vidljivi slojevi prljavštine i zemlje, dok su na drugima uočljivi znakovi prečišćavanja.



Slika 15. Zatečeno stanje kovanica skupine B, cjelina, avers, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023.,



Slika 16. Zatečeno stanje kovanica skupine B, cjelina, revers, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023.

Površina kovanice B7 ima zelenkasto-smeđu boju. Patina u udubinama je toplije zelene do žućkaste nijanse, dok je ispučenijim dijelovima hladnije tirkizne boje. Detalji na kovanici,

poput reljefa i natpisa, još su uvijek prepoznatljivi, iako su djelomično zamagljeni zbog sloja patine. Rubovi kovanice su blago istrošeni, ali zadržavaju jasan oblik. Obje strane kovanice pokazuju sličnu razinu očuvanosti, s dominantnim zelenkastim tonovima.

Kovanica B8 ima neujednačenu površinu, u kombinaciji zelenkastih, smeđih i sivih tonova te hrapavom i rupičastom teksturom. U udubinama su također vidljive svjetložute naslage nečistoća, a ispućenja su tirkizne boje. Rubovi kovanice su istrošeni, ali i dalje jasno definirani. Reljef aversa je prepoznatljiv, a revers je istrošen do neprepoznatljivosti.

Kovanica B9 je sivosmeđe boje s tirkiznom patine. Površina kovanice je izlizana i glatka, kao i njeni rubovi. Na strani aversa jasno se mogu prepoznati detalji originalnog dizajna koji nije očuvan u cijelosti. Sa strane reversa, reljef je teže prepoznatljiv, ali se ističe kružna forma u središtu kovanice koja je patinizirala tirkiznom bojom, dok je ostatak kovanice ujednačeno sivosmeđe boje.

Kovanica B10 je tamno sive boje, a ispućene dijelove reljefa naglašava sloj tirkizne patine. Zbog toga, reljef je s obje strane lijepo čitljiv i prepoznatljiv i pod običnom rasvjetom. Rubovi kovanice su blago nepravilni, ali zadržavaju okrugli oblik te su prekriveni patinom zbog čega je legenda nečitljiva. Mjestimice je vidljiv bakreni sjaj i žućkaste mrlje, a površina kovanice je blago hrapava.

Kovanica B11 je također sivosmeđe boje sa svijetlosmeđim naslagama u udubinama. Rubovi su istrošeni i nepravilni, a reljef dizajna je djelomice očuvan. Revers je u ovom slučaju mnogo bolje čitljiv, dok je avers bolje razumljiv pod kosim svjetlom.

Kovanica B12 je prikrivena žutosmeđim naslagama koji čine površinu kovanice hrapavom i neravnom. Na manjim dijelovima vidljiva je tirkizna patina. Kovanica je gotovo pravilnog kružnog oblika i solidno očuvanih rubova. Pod kosim svjetlom vidljiv je i donekle prepoznatljiv dizajn reljefa na obje strane.

Kovanica B13 je pravilnog kružnog oblika i dobro očuvanih rubova. Površina aversa je tamno sive boje i reljef portreta je djelomice očuvan, dok je legenda nečitljiva. Revers je u većem dijelu prekriven svijetlosivom patinom koja je mjestimice crvenkasta. Detalji reljefa reversa su dobro očuvani i prepoznatljivi.

Površina kovanice B14 je veoma istrošena, neujednačena i hrapava. Smeđa patina je ponegdje prošarana sivkastim naslagama i crvenkastim mrljama te se mjestimično ističu zelenkasti slojevi patine. Reljef originalnog dizajna je vrlo slabo sačuvan, ali ispućenje na središtu jedne

strane odgovara nekadašnjem dizajnu portreta cara na aversu. Kovanica ima kružni oblik, a rubovi su izlizani. Pretpostavlja se da je izvedeno amatersko čišćenje na ovoj kovanici.

3. 2. Dokumentacija

Fotodokumentacija objekata važni je dio radova zbog budućih konzervatorsko-restauratorskih zahvata jer slikovni zapis uz tekstualni otklanja moguće nedoumice i omogućuje praćenje promjena materijala.¹⁸⁷ Pošto je za neke od kovanica unaprijed bio planiran invanzivan analitički pristup, velika pažnja bila je usmjerena na zabilježavanje zatečenog stanja. Iz tih razloga na samom početku istraživanja izvedena je temeljita dokumentacija svake kovanice.



Slika 17. Zatečeno stanje kovanica skupine A i B, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023.

3. 2. 1. Fotodokumentacija

Kolegica Alma Šarić je pojedinačno fotografirala kovanice pod standardnom rasvjetom, kao i pod kosim i ultraljubičastim (UV) svjetlom. UV svjetlo nije pokazalo fluorescenciju stoga nije uvršteno u fotodokumentaciju u priložima. Sve fotografije snimljene su kamerom Canon EOS 100D uz obavezno korištenje stativa kako bi se minimizirao rizik od zamućenja slike uslijed

¹⁸⁷ MALETIĆ, A., op. cit., str. 270.

vibracija. Zatvorenija blenda omogućila je veću oštrinu fotografija, ali je zahtijevala produženu ekspoziciju zbog smanjenog svjetlosnog ulaza.

Za detaljne fotografije kovanice su snimane Dino Liteom pod povećanjem od 50x i Dino Eyeom pod povećanjem od 70x, a pojedine fotografije snimljene su mobilnim uređajem pogledom kroz mikroskop.

3. 2. 2. Izrada 3-D modela

Osim klasične izrade fotodokumentacije, provedena je i 3D dokumentacija kovanica SfM tehnologijom.

SfM (*Structure from Motion*), ili strukturiranje iz pokreta, je fotogrametrijska metoda koja omogućuje stvaranje trodimenzionalnih (3D) modela na temelju dvodimenzionalnih (2D) slika. Ova tehnika koristi računalne algoritme za analizu serije fotografija iste scene snimljenih iz različitih uglova kako bi rekonstruirala 3D strukture.

Proces započinje prikupljanjem fotografija objekta iz različitih perspektiva, s naglaskom na osiguravanje preklapanja između susjednih slika, obično najmanje 50%, kako bi algoritmi mogli pouzdano identificirati zajedničke točke.¹⁸⁸

Fotogrametrijski 3D modeli za sve kovanice izrađeni su uz pomoć kolege Josipa Simona (Slika 18.). Za ovu svrhu korišten je fotoaparat Canon 77D s odgovarajućim objektivom i stativom.

Za izradu preciznog 3D modela korišteno je po otprilike 100 fotografija za svaku kovanicu. Nakon snimanja, fotografije su obrađene u softveru Polycam. Obrada je obavljena na vanjskom računalu, a za korekcije pogrešaka korišten je program Blender.

Fotogrametrija, osim što je zabilježila zatečeno stanje kovanica u virtualnom 3D modelu, omogućila je i dodatno numizmatičko istraživanje

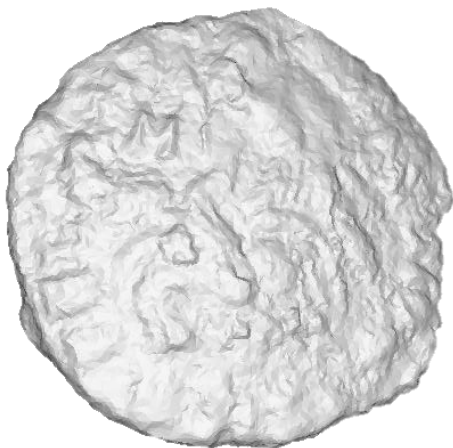


Slika 18. Snimanje kovanica za izradu 3D modela, fotografirala: Judita Gracin, 17.1. 2024.

¹⁸⁸ SfM photogrammetry , https://unisvalbard.github.io/Geo-SfM/content/lessons/11/sfm_photogrammetry.html, posjećeno: kolovoz, 2024.

kovanica. Posebno korisna opcija u programu za pregledavanje 3D modela se pokazao prikaz objekata bez boja pri čemu se pruža čisti pogled na reljef. Na taj način su pronađeni detalji koji nisu bili vidljivi golim okom ni pod povećanjem (Slika 19. i 20.). Na primjer, promatranjem 3D modela kovanice A5, na reversu je na lijevoj strani pronađeno slovo „M“, a na reversu kovanice B9 oznaka „X“ (Slike 19. i 20.).

Detaljni prikaz čitave dokumentacije može se pronaći na kraju rada u Prilozima.



Slika 19. 3D model kovanice A5 u prikazu bez boje, „M“ gore lijevo



Slika 20. 3D model kovanice B9 u prikazu bez boje, "X" dolje desno

3. 3. Osnovna mjerenja

Nakon dokumentacije te prije detaljnijih analiza, svakoj kovanici su izmjerene dimenzije najvećeg promjera digitalnim ručnim mjerilom, te su izvagane na preciznoj vagi, a nakon toga je izračunata i gustoća. (Slika 21.) U Tablici 3. se mogu iščitati osnovna mjerenja izvedena na kovanicama.



Slika 21. Mjerenje promjera kovanice B10, fotografirala: Judita Gracin, 5. 2. 2024.

3. 3. 1. Mjerenje gustoće

Mjerenje gustoće kovanica izvodilo se na setu za određivanje gustoće krutih, tekućih i viskoznih tvari marke Mettler Toledo (Slika 22.). Prvo je izmjerena suha masa kovanice, a zatim i masa svake kovanice uronjene u destiliranu vodu. Za kovanice A1-A4 izvedena su po tri mjerenja “mokre” mase, a u Tablici 7. su unesene aritmetičke sredine vrijednosti nakon tri uzastopna mjerenja. Bitno je naglasiti da mjerenja gustoće za te kovanice treba shvaćati primarno kao pokazatelj nepravilnosti površine materijala i velike količine korozivnog materijala koji je manje gustoće od izvornog metala, a ne kao egzaktna vrijednost gustoće materijala. Na koncu, kovanice su posušene papirnatim ručnikom i ostavljene da se osuše na zraku.



Slika 22. Mjerenje “suhe” mase i “mokre” mase kovanice A1, fotografirala: Judita Gracin, 1. 12. 2023.

Gustoća je izračunata prema formuli: $\rho = (A/(A-B)) (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$

Prema kojoj je: ρ -gustoća objekta, A-masa uzorka, B-masa uzorka u tekućini, ρ_0 -gustoća tekućine i ρ_L -gustoća zraka.¹⁸⁹

Izračunata gustoća kovanica ukazuju na potencijalni različit sastav kovanica. Primjerice, kovanice A5 i A6, B10 i B14 odgovaraju rasponu vrijednosti tzv. tradicionalne bronce od 8.3-8.7 g/cm³. S druge strane, vrijednosti drugih kovanica, izuzev A1-A4, nalaze se u rasponu od

¹⁸⁹ Mettler Toledo, [Measuring Density with Laboratory Balance \(mt.com\)](https://www.mt.com), pristupljeno: lipanj, 2024.

7.01 do 7.97 što ukazuje na moguće veće udjele cinka i drugih primjesa niže gustoće, ali i veću poroznost materijala uzrokovanog oštećenjima.¹⁹⁰

Tablica 7. Određivanje gustoće kovanica

Kovanica	“Suha” masa (g)	Masa objekta pod vodom (g)	Gustoća (g/cm ³)
A1	13.59	10.07	3.85
A2	5.28	3.86	3.71
A3	7.83	5.53	3.4
A4	9.85	7.21	3.72
A5	2.21	1.96	8.65
A6	2.42	2.13	8.42
B7	1.47	1.27	7.62
B8	2.54	2.22	7.97
B9	1.37	1.2	7.6
B10	1.85	1.63	8.38
B11	1.19	1.02	7.01
B12	2.05	1.79	7.52
B13	1.39	1.2	7.26
B14	7.56	6.68	8.53

¹⁹⁰UnionFab, <https://www.unionfab.com/blog/2024/04/bronze-density>, pristupljeno: lipanj, 2024.

3. 4. Spektroskopske metode i rezultati mjerenja

3. 4. 1. *Obrazloženje metoda i odabira uzoraka*

Za ovo istraživanje od spektroskopskih metoda odabrane su XRF, FT-IR i XRD jer zajedno pokrivaju većinu željenih informacija. Dok XRF omogućuje elementnu analizu, FT-IR i XRD pružaju molekulske informacije koje se međusobno nadopunjuju. Svaka metoda donosi različite i komplementarne uvide, omogućujući cjelovitiju analizu uzoraka. Također, metode zahtijevaju različitu pripremu uzoraka. Dok je primjerice za FT-IR analizu potreban mikrouzorak, XRD zahtijeva čitav gram usitnjenog uzorka.

U jednom analitičkom istraživanju rimskih kovanica navedeno je: “Treba dati prednost destruktivnoj analizi, kada je to moguće, kako bi se procijenio "pravi" sastav (orihalka) jer mala količina uzorka uklonjenog s patine kovanica ne može biti reprezentativan za nekorodiranu slitinu.”¹⁹¹ S obzirom da je njihovo “žrtvovanje” u svrhu dubinskog istraživanja odobreno od strane stručnjaka iz Arheološkog muzeja u Zagrebu te da su vlasnici obaju skupina kovanica bili u suglasnosti, odlučeno je da će se na reprezentativnim kovanicama iz obje skupine pristupiti destruktivnije kako bi se dobio veći i reprezentativniji uzorak, a time i bolji rezultati analize.

Naime, kao što je rečeno, skupina A potječe iz masivnog nalazišta kovanica od kojih su mnoge bolje sačuvane. S druge strane, kovanice iz skupine B potječu iz nespecificiranog nalazišta te su neprofesionalnim ophođenjem i vađenjem iz tla izgubili vezanost za svoj arheološki sloj. Tim postupkom se izgubio dio njihovog povijesnog konteksta, a time i arheološke važnosti.¹⁹²

S obzirom na najprecizniju numizmatičku dataciju za temeljitije analize odabrane su kovanice B11 i B13 iz skupine B, dok su iz skupine A odabrane A2 zbog već rastvorene korozijske kore i naočigled očuvane metalne jezgre, te A3 radi zanimljive slojevitosti nastale korozije. Također, posebna pažnja se uputila i kovanicama A5 i A6 zbog intrigantne razlike u korozijskim produktima koje pokazuju u odnosu na ostatak grupe.

Pojedinačni spektri za navedene kovanice mogu se pronaći u priložima, a sažetak svih rezultata analiza prikazan je u Tablici 8.

¹⁹¹ DI FAZIO, MELANIA, et al., *Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B.C.)*, 2019, str. 2.

¹⁹² Cifa, <https://www.archaeologists.net/roman-coinage-toolkit/coins-archaeological-artefacts>, pristupljeno: lipanj, 2024.

3. 4. 2. XRF

3. 4. 2. 1. Instrumentalni parametri

Za elementnu analizu je korišten prijenosni spektroskopski XRF uređaj. Prilikom mjerenja visoki napon rendgenske cijevi iznosio je 40kV, struja filameta 0,1 mA, dok je vrijeme trajanja mjerenja po spektru iznosilo 40 s. Mjerna glava instrumenta sastoji se iz transmisijske rendgenske cijevi snage 10 W (50 kV maks. napon, 0,2 mA maks. struja, Rh anoda), SDD detektora hlađenog pomoću Peltier elementa (rezolucija FWHM = 145 eV) i dva lasera, koja služe za pozicioniranje. Geometrija pobude i detekcije iznosi 0°/45° u odnosu na planarnu ravninu uzorka. Laseri su postavljeni i usmjereni na način da se njihovo sjecište podudara sa sjecištem osi rendgenske cijevi i detektora na objektu. Tako se postiže precizno pozicioniranje unutar mjernog područja te omogućuje točno reproduciranje geometrijskih parametara. Kolimator fokusira rendgensko zračenje i osigurava ozračivanje uzorka snopom od cca. 1,5 mm u dijimetru.

3. 4. 2. 2. Rezultati mjerenja

Mjerenja su se izvodila na kovanicama A2, A3, A5 te B11 i B13. Prilikom mjerenja nastojalo se birati područja s različitim izgledom s ciljem pronalaska različitih elemenata. Analize generalno pokazuju prisutnost istih elemenata ponajviše bakra, olova i željeza, a u manjim količinama kositar, sumpor, kalcij, cink, nikal i dr. Najveća odstupanja u elementnoj analizi u odnosu na mjesto mjerenja na kovanici pokazala su se na kovanicama A2, A3 i A5.

Na gornjem dijelu korozivne kore na kovanici A2 identificirana je znatno veća koncentracija željeza te nešto veća koncentracija mangana i srebra u odnosu na „metalnu jezgru“ koja pokazuju više prisutnosti kositra, olova i bakra.

Vanjski sloj kore na kovanici A3 bogatiji je koncentracijom željeza, a u unutrašnjim crnim slojevima pronađena je znatno veća količina kalcija i nešto više bakra. Također, zamijećena je veća prisutnost cinka, arsena, kositra, antimona te nešto manje nikla i olova.

Na kovanici A5 zamijećena je razlika u koncentraciji olova kojeg ima mnogo više na svjetlijim dijelovima patine, dok je na tamnijim dijelovima zamijećeno veća prisutnost željeza.

Rezultati ove analize, kao što je i očekivano, upućuju na to da različiti dijelovi kovanica ukazuju na različite korozivne procese i potencijalno različite kompozicije legure.

3. 4. 2. 3. XRF skeniranje poprečnog presjeka

Iako se nedestruktivnim metodama generalno daje prednost pred destruktivnim, detaljnu i cjelovitu analizu sastava materijala kroz slojeve jedino je moguće dobiti poprečnim presjekom.

Kovanice A2, A3 te B11 i B13 su poprečno prepiljene na pola te je po jedna polovica od svake uronjena u Pebeo kristalnu smolu, a druge polovice su vraćene u spremnike. Nakon sušenja 24h, uzorci su se brusili i ispolirali (Slike 23.-27.) te su skladišteni u eksikatoru kako bi se umanjila mogućnost korodiranja do izvođenja daljnjih analiza.



Slika 23. Kovanica B13 prevezana na pola, fotografirala: Judita Gracin, 7. 2. 2024.



Slika 24. Pripremanje Pebeo kristalne smole kristalne smole, fotografirao: Domagoj Šatović, 7. 2. 2024.



Slika 25. Kovanice zalivene sa smolom u silikonskom kalupu, fotografirala: Judita Gracin, 7. 2. 2024.



Slika 26. Poprečni presjek kovanice A2, fotografirala: Judita Gracin, 9. 2. 2024.



Slika 27. Poprečni presjek kovanice A3, fotografirala: Judita Gracin, 9. 2. 2024.

Iako, XRF skeniranje za dobivanje 2D mape elementne distribucije na pripremljenim poprečnim presjecima nije bilo moguće izvesti zbog greške na uređaju te se nije uvrstilo u ovaj rad, poprečni presjeci su omogućili analizu unutarnjih slojeva kovanica. Također, samom vizualnom obzervacijom očita je degradacija metalne jezgre A2 i A3 u odnosu na zdravu jezgru još bakrene boje kovanica B11 i B13.

3. 4. 3. FT-IR

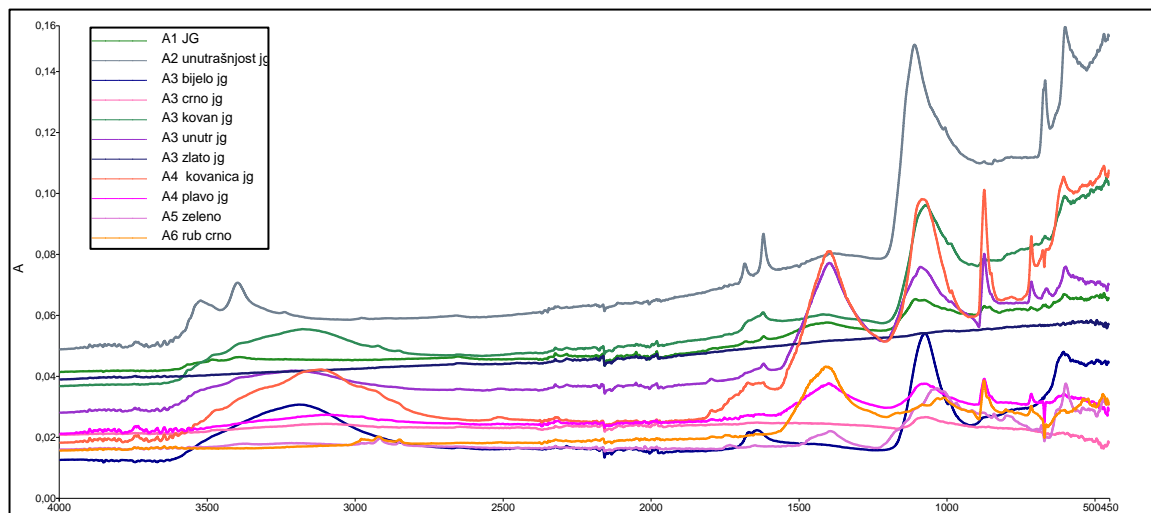
3. 4. 3. 1. Instrumentalni parametri

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) provedena je pomoću Perkin Elmer Spectrum 2 spektrometra opremljenog postoljem za prigušenu totalnu refleksije (ATR). Spektri su prikupljeni iz četiri skeniranja pri razlučivosti od 4 cm^{-1} u području između 450 cm^{-1} i 4000 cm^{-1} . Sa svake kovanice skalpelom je uzet mikro-uzorak patine, odnosno korozivne kore. Korozivni produkti s kovanica su struganjem izravno nanoseni na dijamant ATR jedinice. Prije obrade krivulje napravljena je korekcija osnovne linije. Kako bi se omogućila statistička procjena, prikupljena su tri spektra za svaki uzorak.

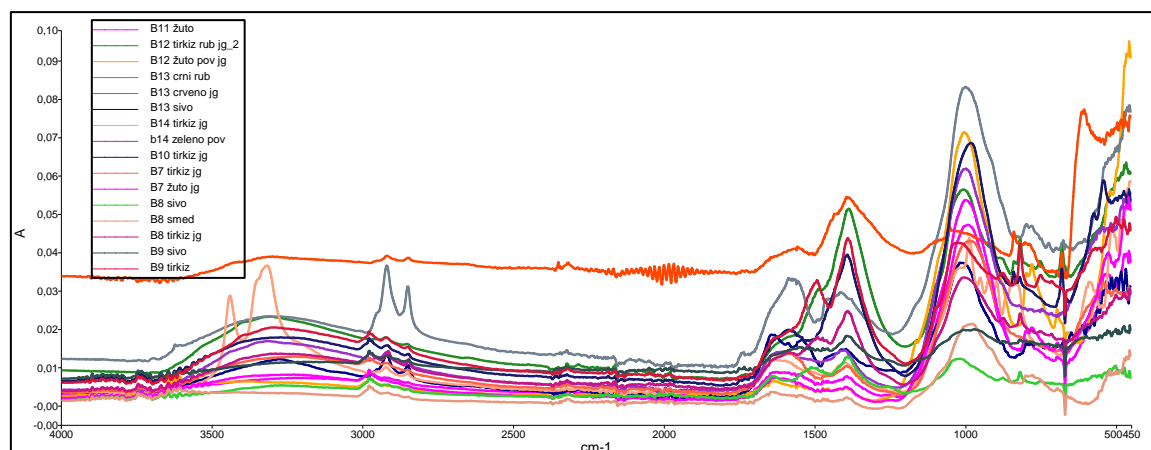
3. 4. 3. 2. Rezultati mjerenja

FT-IR spektroskopijom snimljeno je svih 14 kovanica (Slike 28 i 29), ali kovanice A2, A3 i A5 uz B11 i B13, pokazale su najpreciznije spektre koji će biti prokomentirani u nastavku.

Njihovi pojedinačni spektri nalaze u Prilozima.



Slika 28. FT-IR spektri skupine A



Slika 29. FT-IR spektri skupine B

Spektar snimljen na dijelu “jezgre” A2 kovanice pokazuje potencijalnu prisutnost kasiterita (SnO_2), dok izraženi vrh na oko 1100 cm^{-1} pripada vibracijama rastezanja SO_4^{2-} grupe koji pripada ili bezvodnom kalcijevom sulfatu ili bakrovom sulfatu.

Na dijelu korozijskog sloja kovanice A2 FT-IR spektar otkriva jedino prisustvo SnO .

Spektar za unutarnji dio kovanice A3 jasno pokazuje vibracije sulfatnog iona SO_4^{2-} . Tetraedarski sulfatni ion ima mogućnost četiri vrste vibracija koje su infracrveno osjetljive te su sve vidljive na dobivenom spektru: simetrično rastezanje na 983 cm^{-1} , savijanje S-O veze

na oko 450 cm^{-1} , savijanje i rastezanje na oko 1105 cm^{-1} i 611 cm^{-1} . Široka vrpca na 3000 do 3500 cm^{-1} pripada vibracijama OH grupe. Vrhovi se ujedno i dobro podudaraju sa vibracijama za bakrov sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{ H}_2\text{O}$). Zbog nemogućnosti FT-IR metode u razlučivanju kristalnih faza na uzorku je napravljena XRD analiza koja će točnije odrediti o kojem se sulfatu radi.

Vanjski dio kovanice A3, međutim, pokazuje prisutnost vibracija koje odgovaraju oksidnim spojevima, poput SnO, koji je vjerojatno u obliku romarkita. Na temelju usporedbe sa spektrima iz baze podataka, ovaj spoj je potvrđen kao dominantan oksidni produkt na površini novčića.

Donji svijetli sloj patine kovanice A5 pokazao je više vrhova karakterističnih za karbonatne vibracije (vrhovi CO_3^{2-} vibracija na 1420 cm^{-1} , 873 i 630 cm^{-1}). Pošto je XRF analiza pokazala dominantnu prisutnost bakra i olova, može se zaključiti da se ovdje radi o bakrovom i olovnom karbonatu. Također, prisutne su i OH vibracije koje potencijalno ukazuju na prisutnost minerala poput malahita i cerusita. Na višem tamnijem dijelu patine, FT-IR analiza ponovno je otkrila prisutnost SnO.

Na zelenoj patini uzorka B11 otkriveni su vrhovi karakteristični za očekivane malahit i azurit, dok na je na tamno smeđoj patini B13 identificiran kuprit.

3. 4. 4. XRD

3. 4. 4. 1. Instrumentalni parametri i priprema uzorka

XRD analiza izvodila se na Institutu Ruđer Bošković. Pošto analiza na ovom uređaju zahtijeva 1g praškastog uzorka, ona je izvršena samo na polovicama kovanica A2 i A3 s rastvorenom korozivskom korom. Uzorci su ručno homogenizirani u ahatnom tarioniku, a od nastalog praha je pripremljen RTG preparat. Preparat je snimljen pomoću RTG difraktometra Empyrean proizvođača Malvern Panalytical. Uvjeti snimanja uključuju korištenje izvora zračenja bakra s naponom od 45 kV i strujom od 40 mA



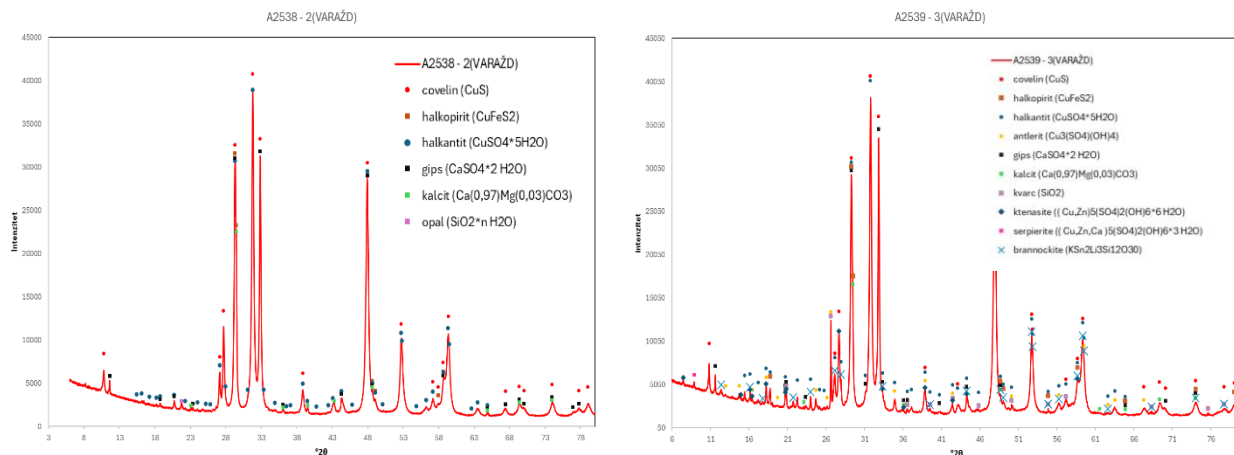
Slika 30. XRD uređaj na Institutu Ruđer Bošković, fotografirao: Domagoj Šatović, 5. 6. 2024.

3. 4. 4. 2. Rezultati analiza

Difraktogramom uzorka A2 dominira kovelit (bakrov sulfid - CuS) i gips (kalcijev sulfat dihidrat – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Od minerala bakra u uzorku se uočava još halkopirit (bakrov željezov sulfid CuFeS_2), koji je na temelju XRF vjerojatno obilno supstituiran srebrom. Halkopirit je moguće vidjeti i golim okom jer je površina korozijskog produkta mjestimično zlatne boje. U uzorku se nalazi i halkantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Od minerala kalcija se u uzorku osim gipsa nalazi kalcit, u ovom slučaju minimalno substituiran magnezijevim ionima ($\text{Ca}_{(0,97)}\text{Mg}_{(0,03)}\text{CO}_3$). Detektiran je i opal tj. hidratizirani silicijev oksid ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

Crni produkt korozije kovanice A3 u usporedbi s uzorkom A2, sadrži više mineralnih faza. Uzorkom dominira kovelit (bakrov sulfid – CuS), gips (kalcijev sulfat dihidrat – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i kvarc (SiO_2). Od bakrovih minerala se dalje uzorku nalazi halkantit (bakrov sulfat pentahidrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pronađen i na FT-IR spektrometriji), antlerit (bakrov tetrahidrokso sulfat – $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$), i halkopirit (CuFeS_2 koji može biti nositelj srebra). Od minerala kalcija je, osim gipsa, prisutan i kalcit tj. kalcijev karbonat djelomično izmijenjen s magnezijem ($\text{Ca}_{(0,97)}\text{Mg}_{(0,03)}\text{CO}_3$).

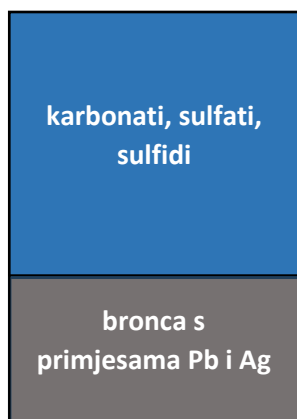
Na niskim kutovima detektirana su tri maksimuma. Na temelju XRF mjerenja i položaja maksimuma identificirani su kao ktenasit, serpierit i brannockit. Prva dva su hidratizirani heksahidroksido disulfati bakra, cinka i kalcija. Zadnji je silikat koji sadrži kositar i alkalijske katione.



Slika 31. XRD spektri uzoraka A2 (lijevo) i A3 (desno)

3. 4. 5. Interpretacija rezultata

Analiza svih uzoraka ukazuje na raznolikost korozivskih procesa koji su utjecali na rimski novac (Tablica 8.). Svi pronađeni korozivski produkti potvrđuju navode iz prijašnjih istraživanja korozije bronce koje su detaljnije predstavljene u poglavlju 2. 2. 2. 1. Na Grafičkim prikazima 9. - 11. shematski su predočeni korozivski slojevi pojedinih kovanica s kojima se mogu povezati pripadajući korozivski uvjeti kojima su bile izložene. Svih pet analiziranih kovanica vjerojatno je različitih početnih sastava. Dobra je vijest da na niti jednoj kovanici među korozivskim produktima nisu pronađeni agresivni kloridni spojevi koji predstavljaju opasnost od raka bronce.



Grafički prikaz 9. Shema korozivskih slojeva na kovanicama A2 i A3



Grafički prikaz 10. Shema korozivskih slojeva na kovanici A5



Grafički prikaz 11. Shema korozivskih slojeva na kovanicama B11 i B13

Tablica 8. Rezultati instrumentalnih analiza

Uzorak	XRF	FT-IR	XRD
A2 unutarnji sloj	Cu, S, Ca, Fe, Ag, Sn, Pb, (Ni)	SnO ₂ (kasiterit) (Ca/Cu) SO ₄	Nedovoljno uzorka
A2 vanjski sloj	Fe, Cu, S, Ca, Ag, (Mn, Ni)	SnO (romarkit)	CuS (kovelit) CaSO ₄ ·2 H ₂ O (gips) CuFeS ₂ (halkopirit) CuSO ₄ ·5 H ₂ O (halkantit) Ca _(0,97) Mg _(0,03) CO ₃ (kalcit) SiO ₂ ·n H ₂ O (opal)
A3 unutarnji sloj	Cu, S, Ca, Fe, Zn, (Al, Ni, As, Sn, Sb, Pb)	CuSO ₄ ·n H ₂ O	Nedovoljno uzorka
A3 vanjski sloj	Fe, Cu, S, (Al, Si, Ca)	SnO (romarkit)	CuS (kovelit) CaSO ₄ ·2 H ₂ O (gips) SiO ₂ (kvarc) CuSO ₄ ·5 H ₂ O (halkantit) Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ (antlerit) CuFeS ₂ (halkopirit) Ca _(0,97) Mg _(0,03) CO ₃ (kalcit) (ktenasit, serpierit, brannockit)
A5 donji sloj patine	Cu, S, Fe, Pb, (K, Ca, Ni, Ag, Sn)	Cu/Pb CO ₃ OH ⁻ (malahit?)	Nedovoljno uzorka
A5 gornji sloj patine	Cu, S, Fe, (K, Ca, Ni, Ag, Sn, Pb)	SnO (romarkit)	Nedovoljno uzorka
B11 vanjski sloj	Cu, Pb, S, Ca, Fe, Ni, Ag, Sn, (K, Zn, As)	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (malahit) Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ (azurit)	Nedovoljno uzorka
B13 vanjski sloj	Cu, Fe, Pb, (S, K, Ca, As, Ag, Sn)	Cu ₂ O (kuprit)	Nedovoljno uzorka

Za kovanice A2 i A3 razvijena je najjasnija slika korozijskih produkata zbog najtemeljitiije izvedenih analiza. S druge strane, za te dvije kovanice nije bilo moguće odrediti precizni izvorni sastav budući da nije preostalo izvornog metala uslijed agresivnih korozijskih procesa. Ipak, zanimljivo je zamijetiti da kovanica A3 u jezgri pokazuje mnogo manju prisutnost kositra te veću prisutnost cinka što upućuje na leguru mjedi. Također, unutarnji slojevi tih kovanica pokazuju veću prisutnost oksida kositra, a identificirani su i sulfati, najvjerojatnije halkantit i kalcijev sulfat. Vanjski slojevi kovanica iz skupine A pokazuju bogatstvo sulfidnih i sulfatnih korozijskih produkata, uključujući kovelit, halkopirit, halkantit i dr. Te pojave odgovaraju složenom nizu korozije u sulfidnim okruženjima kakav je termalni bazen u kojem su pronađene ove kovanice. Koroziju uz prisustvo kisika prati zakopavanje u anaerobnom okruženju gdje se produkti korozije nadalje transformiraju pod djelovanjem reducirajućih anaerobnih bakterija. S obzirom da CuS, koji se obično prvi razvija u sulfidnim okruženjima, porozan i nema pasivirajuća svojstva, korozija se nastavlja razvijati stvarajući slojeve Cu, Sn sulfida i karbonata. Zlatni sloj halkopirita (CuFeS_2) koji je vidljiv golim okom, razvija se na površini jer je Fe^{2+} bio dostupan ili u okolini ili iz samih legura kovanica (Fe je nađen u unutarnjim slojevima kovanica).¹⁹³

Kovanica A5, s druge strane, pokazuju veću prisutnost karbonata u površinskim slojevima koje mjestimice prekrivaju kositrovi oksidi. Ta pojava je uobičajena za duži vremenski period stabilnih uvjeta tijekom kojeg se polako izdvajaju kositrovi spojevi (najčešće kasiterit) na površini već stvorenih slojeva koji djeluju kao zaštita. Moguće da se zbog formacije oksida kositra nije razvila korozijska kora na kovanicama A5 i A6 kao i na ostatku skupine A.¹⁹⁴ Osim toga ta pojava može se pripisati specifičnoj poziciji unutar nalazišta, doticaju s drugim objektima i galvanskoj koroziji. U svakom slučaju djeluje kao dobar podsjetnik o tome koliko je korozija nekada nepredvidljiv fenomen.

FT-IR analize površina kovanica B11 i B13 dokazuju prisutnost korozijskih produkata tipičnih za oksidna okruženja (malahit, azurit, kuprit) poput površinskog sloja zemlje neutralnog ili blago kiselog pH. Time se može zaključiti da su, za razliku od kovanica iz skupine A, bili u relativno stabilnim i neagresivnim uvjetima.¹⁹⁵

¹⁹³ HUISMAN HANS et. al. op. cit. str. 4.

¹⁹⁴ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 15.

¹⁹⁵ HUISMAN HANS et. al. op. cit. str. 4.

4. PRIJEDLOG RADOVA

4. 1. Čišćenje

Nakon provedenih analiza, proučavanja literature i konzultacija s konzervatorima-restauratorima arheološkog materijala odlučeno je korištenje isključivo mehaničkih metoda uklanjanja nečistoća u obliku suhih sedimenata ili kompaktnih naslaga tla s mineralnim česticama. Predlaže se stručno i oprezno korištenje kombinacije dostupnih mehaničkih metoda (kistovi s mekom dlakom, skalpeli, ručne mikrobrusilice s nastavkom od dlake, fino mikropjeskarenje) pod povećanjem.

Neke od kovanica poput B9 i B10 će zahtijevati minimalno površinske obrade bez zadiranja u korozijske slojeve, dok se za kovanice iz skupine A i ostatku skupine B kojima korozijske naslage remete opću čitljivost, preporuča nastavak čišćenja do otkrivanja originalne površine, odnosno pasivne bakrene patine.¹⁹⁶ Moguće je nanijeti manju količinu etanola kako bi se olakšalo čišćenje tvrdih kora.



Slika 32. Rezultat čišćenja kovanice skalpelom i ručnom brusilicom, MIHOTOVIĆ ANJA, Konzervacija i restauracija antičkog kovanog novca s lokaliteta Ivandvor i Park kraljice Katarine Kosača, 2017.

4. 2. Stabilizacija i konsolidacija

Tako očišćena površina je nestabilna te se ovisno o mikroklimatskim uvjetima korozijski procesi relativno lako reaktiviraju. Iz tog razloga obavezno je korištenje inhibitora korozije poput benzotriazola. Kovanice bi se trebale pojedinačno uroniti u 3%-tnu otopinu benzotriazola u etanolu na sobnoj temperaturi, po mogućnosti pod vakuumom, do oko 24 sata. Nakon

¹⁹⁶ MIHOTOVIĆ ANJA, op. cit., str. 47.

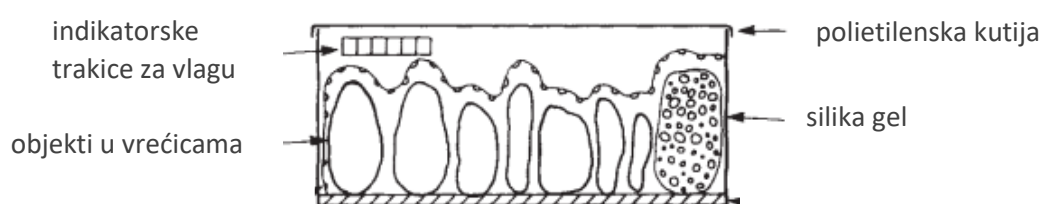
uklanjanja iz otopine, višak kristala benzotriazola potrebno je očistiti čistim etanolom te ostaviti kovanice da se suše. Prilikom rukovanja s benzotriazolom, obavezno je korištenje rukavica i zaštitne maske.

Za zaštitu površine kovanica preporuča se zamiješati Parawax prema recepturi: 50 g Cosmoloida H80 i 20 g Paraloida B72 na 1 l toluena. Ovako pripremljena otopina se nanosi na suhi film benzotriazola. Kolegica Sršen savjetuje nanijeti po jedan sloj na svaku kovanicu te ukoliko neke kovanice pokazuju veliku upojnost, može se nanijeti više slojeva.

4. 3. Skladištenje

Kako bi se očuvalo stanje ovih antičkih artefakata potrebno je skladištenje pojedinačnih kovanica u vrećice s niskom propusnošću za kisik i vlagu, primjerice od ES CAL filma za višegodišnje skladištenje ili PTS filma s trajanjem do godine dana. Tako pripremljene vrećice stavljaju se u prozirne polietilenske posude s čvrstim poklopcem ili hermetičkim zatvaračem zajedno sa silika-gelom za upijanje vlage te trakicama koje mijenjaju boju s promjenom relativne vlažnosti (Grafički prikaz 12.).¹⁹⁷ Također, postoji i silika-gel s kobaltovim kloridom koji mijenja boju od plave prema ružičastoj kada RV prijeđe 40%. Na ove načine mikroklimatski uvjeti se mogu kontrolirati bez otvaranja posude. Ukoliko je posuda dobro zatvorena, silika-gel ne treba mijenjati češće od dvaput godišnje.¹⁹⁸

Tako pripremljene objekte preporuča se skladištiti u dobro organiziranoj prostoriji sa stabilnim i optimalnim mikroklimatskim uvjetima za metale (do 18 °C i 70% RV) uz periodične kontrole.



Grafički prikaz 12. Primjer skladištenja objekata, CRONYN, J. M.: *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London and New York, 1990., 75.

¹⁹⁷ SCOTT DAVID A., op. cit., str. 392.

¹⁹⁸ CRONYN, J. M., op. cit., str. 75.

5. RASPRAVA

Rezultati analiza prvenstveno su omogućili zaobilaženje nepotrebnih procesa poput desalinizacije klorida koje se nekad i rutinski izvršavaju pod utjecajem pretpostavki i prijašnjih iskustava. Svakoj kovanici, kao i svakom artefaktu inače, treba pristupi kao individualnom objektu i izbjegavati generalizaciju u donošenju zaključaka i izvedbi radova. Također, pri kreiranju plana radova bitno je naglasiti da je dana prednost savjetima kolega iz struke u odnosu na preporuke iz literature koja je s vremenom izgubila na legitimnosti.

S obzirom da je broj analiziranih uzoraka ograničen te da postoji određen stupanj varijabilnosti u sastavu korozivnih slojeva u rezultatima daljnja istraživanja trebala bi uključiti veći broj uzoraka kako bi se dobila sveobuhvatnija slika korozivnih procesa. Posebno se preporuča provođenje planiranog XRF skeniranja za dobivanje 2D mape elementne distribucije na pripremljenim poprečnim presjecima kako bi se dobila jasnija slika formacije korozivnih produkata po slojevima. Ti nalazi, zajedno s dosadašnjim, pružali bi vrijedan uvid u nastanak korozije u specifičnim uvjetima te dodatno doprinijeli stručnoj i znanstvenoj zajednici.

Kroz interdisciplinarni pristup istraživanju, rad je dao cjelovit prikaz kako povijesnih i umjetničkih aspekata rimskog novca, tako i izazova u njegovom očuvanju. Time se ponovno stavlja naglasak na kontinuiranom razvoju znanja i vještina konzervatora-restauratora kao onih koji moraju zadržati svježinu u pristupu svakom novom objektu i pratiti nova saznanja u vlastitoj, ali i strukama s kojima su u neposrednom kontaktu.

Također, nadam se da će Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina u Zagrebu u daljnjem radu nastaviti težiti sve većoj suradnji sa znanstvenim ustanovama i laboratorijima, širiti spektar materijala i tema o kojima se podučava studente te izgrađivati mlade stručnjake s multidisciplinarnom svijesti.

Ako nešto iz iskustva izrade ovog diplomskog rada može ostati kao doprinos zajednici konzervatora-restauratora, kako studentima koji tek u nju ulaze, tako i „starješinama“ struke, voljela bih da to bude upravo skroman podsjetnik na važnost komunikacije među strukama. Uvijek postoji osoba koja je stručna u području u kojem možda mi (još) nismo, a koja će rado podijeliti znanje koje će omogućiti da donesemo najbolju moguću odluku u svom radu.

6. ZAKLJUČAK

Od povijesno-umjetničke i numizmatičke analize do izvođenja spektroskopskih analiza, ovo istraživanje antičkih rimskih kovanica primjer je kompleksnosti preliminarnih istraživačkih radova u konzervatorsko-restauratorskoj struci.

Sami rad može poslužiti kao standard za daljnje prakse i istraživanja u konzervatorsko-restauratorskoj struci na ovim područjima, od detaljnih istraživačkih radova, kao i korištenja suvremenih metoda dokumentacije poput izrade 3D modela objekata koji su se u nekoliko navrata pokazali od velike vrijednosti za numizmatičku analizu.

Kombinacija XRF, FT-IR i XRD analiza pokazala se ključnom za cjelovito razumijevanje kemijskih i mineralnih formacija na površini i u unutrašnjosti ovih dvaju skupina rimskih kovanica. XRF analiza neinvazivno je i precizno odredila elementni sastav te je poslužila kao osnovna metoda za razumijevanje osnovnog površinskog kemijskog sastava kovanica i legura kovanica kojima su analizirani unutrašnji slojevi. FT-IR spektroskopija omogućila je potvrdu nalaza XRF-a putem identifikacije molekulskih spojeva, kao što su karbonati i sulfati, preko mikrouzoraka korozivskih produkata. Na koncu, XRD analiza pružila je detaljne informacije o kristalnim strukturama i odredila specifične korozivske produkte, uključujući minerale poput kovelita (CuS) i halkopirita (CuFeS₂), što potvrđuje nalaze iz XRF analize o prisutnosti sulfidnih korozivskih produkata. Ipak XRD nije mogao biti izvršen na svim kovanicama zbog visokog stupnja destruktivnosti.

Na osnovu tih rezultata, i nakon konzultacija s konzervatorima-restauratorima specijaliziranim za arheološki materijal, omogućeno je donošenje maksimalno informirane odluke o planovima daljnjih konzervatorsko-restauratorskih radova. Ovo istraživanje možda i posluži kao nova motivacija za provođenje ovog prijedloga radova u bliskoj budućnosti te podari ovim vrijednim antičkim artefaktima davno skrivenu dostojanstvenost.

7. ŽIVOTOPIS

Judita Gracin rođena je 10. travnja 1999. godine u Splitu. Osnovnu školu završava u Splitu 2014. godine te iste godine upisuje V. gimnaziju Vladimira Nazora u Splitu. 2018. godine upisuje Akademiju likovnih umjetnosti u Zagrebu, slikarski smjer Odsjeka za konzerviranje i restauriranje umjetnina. Tijekom studija u okviru nastavnog programa izvodi svoje prve restauratorske zahvate na slikama na drvenom nosiocu, polikromiranim drvenim skulpturama te zidnim slikama. Također, od 2019. izlaže svoje radove na završnim izložbama Akademije likovnih umjetnosti u Zagrebu.

Ljetni semestar 2022. godine provodi na *Erasmus+* razmjeni u Italiji na *Accademia Belle Arti di Macerata* gdje izvodi konzervatorsko-restauratorske radove na slikama na platnu i drvu te sudjeluje na završnoj izložbi.

Paralelno sa studijem, od kraja 2022. do svibnja 2023., radi kao restauratorica zidnih slika i zidnih profilacija u tvrtki "Art Restauriranje" na više objekata u Zagrebu i Karlovcu.

Sudjeluje u organizaciji Simpozija *Pokret za nepokretnu kulturnu baštinu* (PNKB) koji se održao na Odsjeku za konzerviranje i restauriranje umjetnina u Zagrebu u travnju 2024. godine. Judita kontinuirano razvija svoje vještine kroz bavljenje različitim aktivnostima poput volontiranja, izvedbenim umjetnostima te organizaciji različitih događaja i kreativnih projekata.

7. 1. Izjava o autorstvu

Na temelju članka 74. statuta Sveučilišta u Zagrebu, izjavljujem da sam autorica diplomskog rada pod naslovom Primjena spektroskopskih metoda u karakterizaciji korozivskih produkata na rimskim kovanicama i prijedlog konzervatorsko-restauratorskih radova.

Judita Gracin, 29.8.2024.

8. PRILOZI

8. 1. Dokumentacija

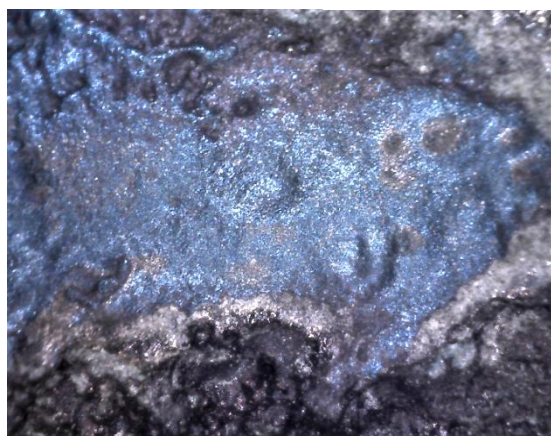
8. 1. 1. Kovanica A1



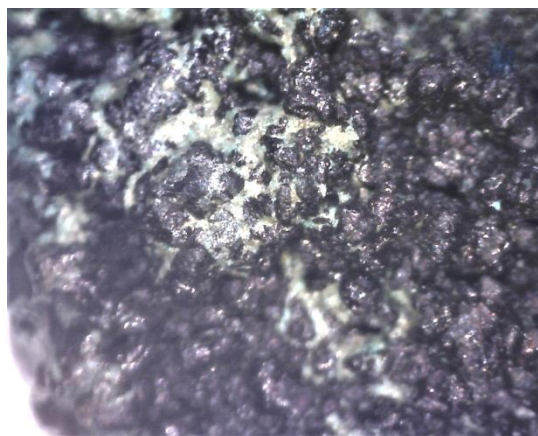
Slika 33. Kovanica A1, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



Slika 34. Kovanica A1, cjelina, koso svjetlo



Slika 35. Kovanica A1, detalj, plava struktura na korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

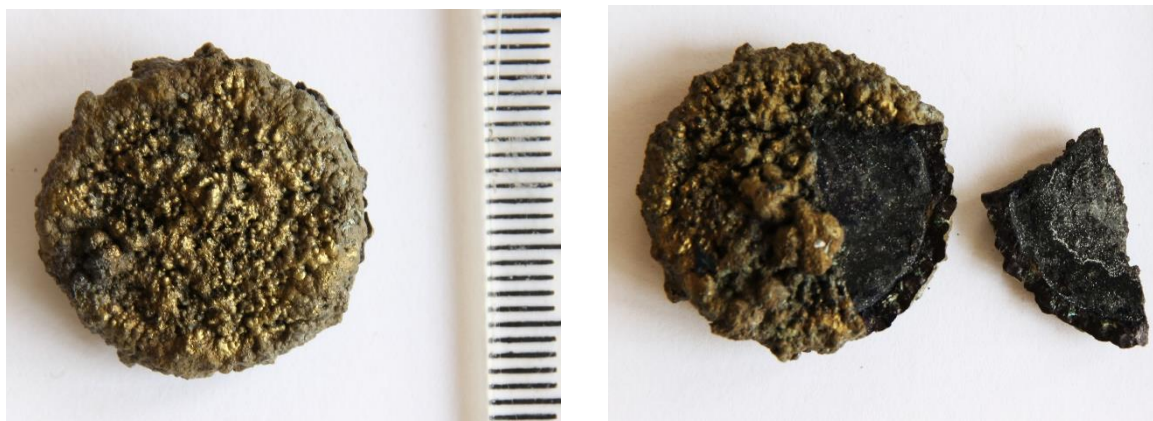


Slika 36. Kovanica A1, detalj, bijele naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

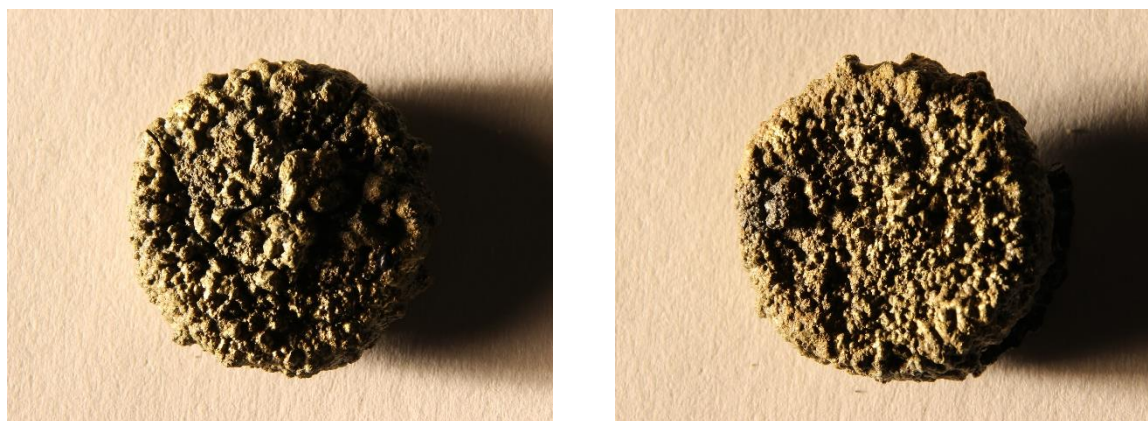


Slika 37. 3D model kovanice A1, cjelina, frontalni pogled (lijevo) i bočni pogled (desno)

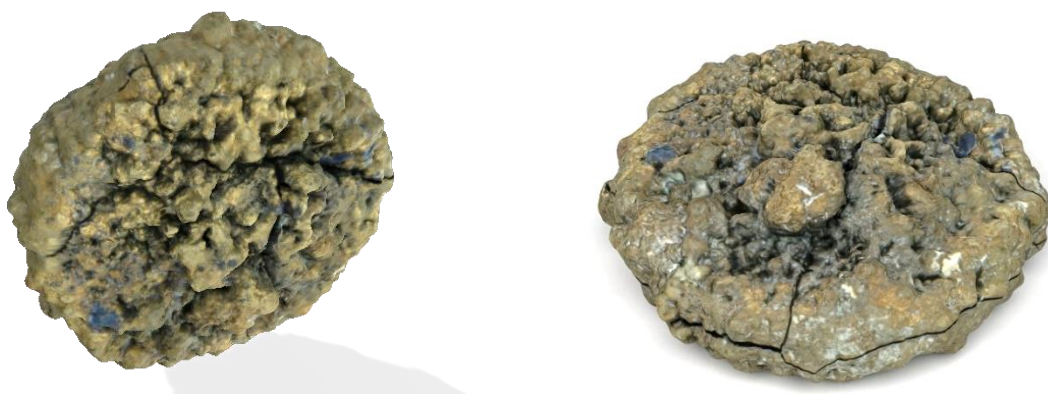
8. 1. 2. Kovanica A2



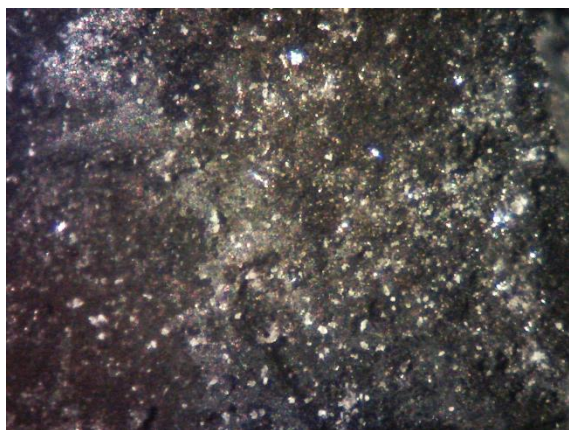
Slika 38. Kovanica A2, cjelilna, fotografirala Alma Šarić 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



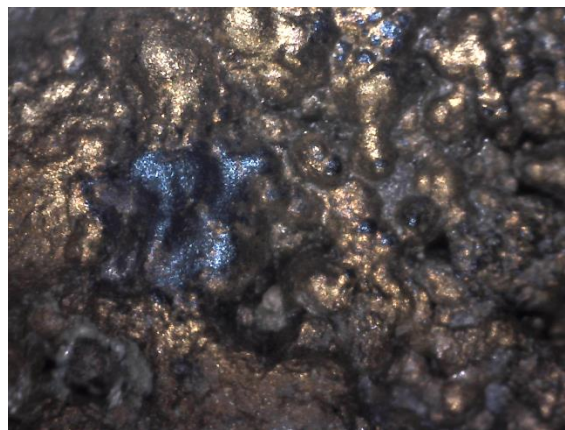
Slika 39. Kovanica A2, cjelina, koso svjetlo



Slika 40. 3D model kovanice A2

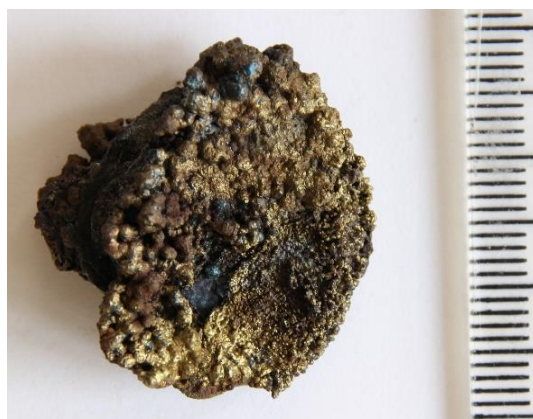


Slika 41. Kovanica A2, detalj, unutrašnji dio korozivne kore, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom



Slika 42. Kovanica A1, detalj, vanjski sloj korozivne kore, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

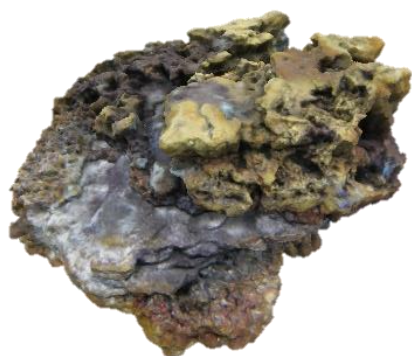
8. 1. 3. Kovanica A3



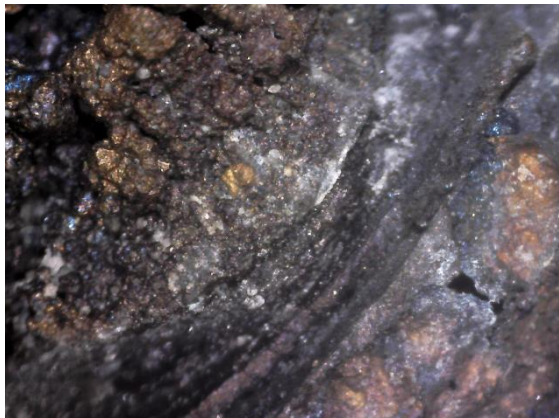
Slika 43. Kovanica A3, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



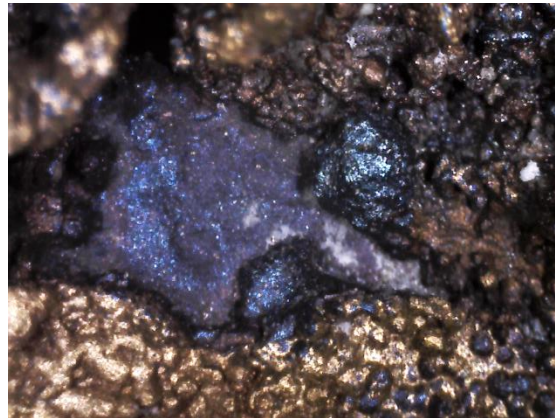
Slika 44. Kovanica A3, cjelina, koso svjetlo



Slika 45. 3D model kovanice A3



Slika 46. Kovanica A3, detalj, metalna jezgra u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom



Slika 47. Kovanica A3, detalj, korozivska kora, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

8. 1. 4. Kovanica A4



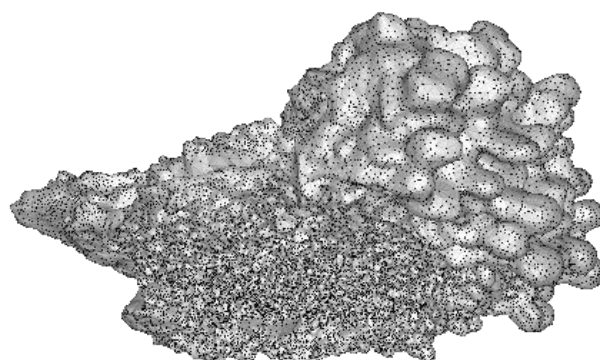
Slika 48. Kovanica A4, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



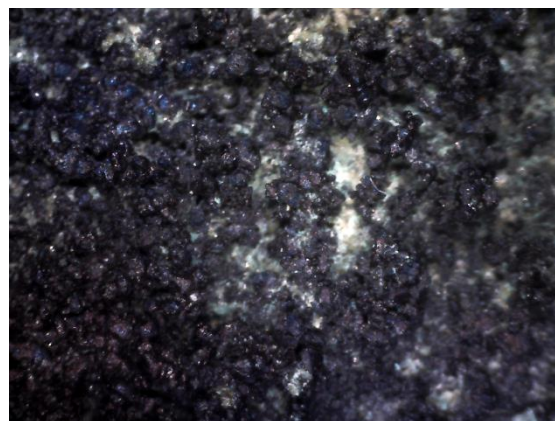
Slika 49. Kovanica A4, cjelina, koso svjetlo



Slika 50. 3D model kovanice A4



Slika 51. 3D model kovanice A4, isticanje reljefa



Slika 52. Kovanica A4, detalj, bijele naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

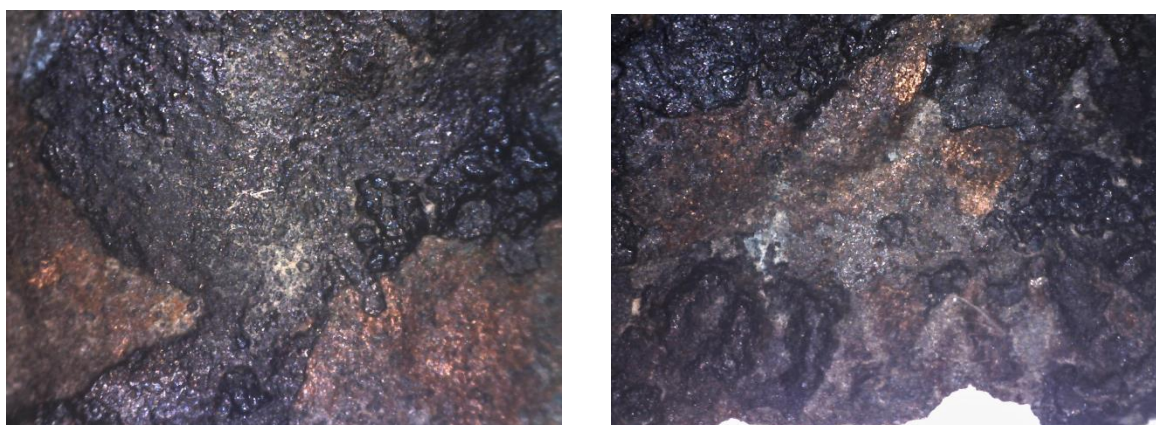
8. 1. 5. Kovanica A5



Slika 53. Kovanica A5, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



Slika 54. Kovanica A5, cjelina, koso svjetlo, avers (lijevo), revers (desno)



Slika 55. Kovanica A5, detalj, naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

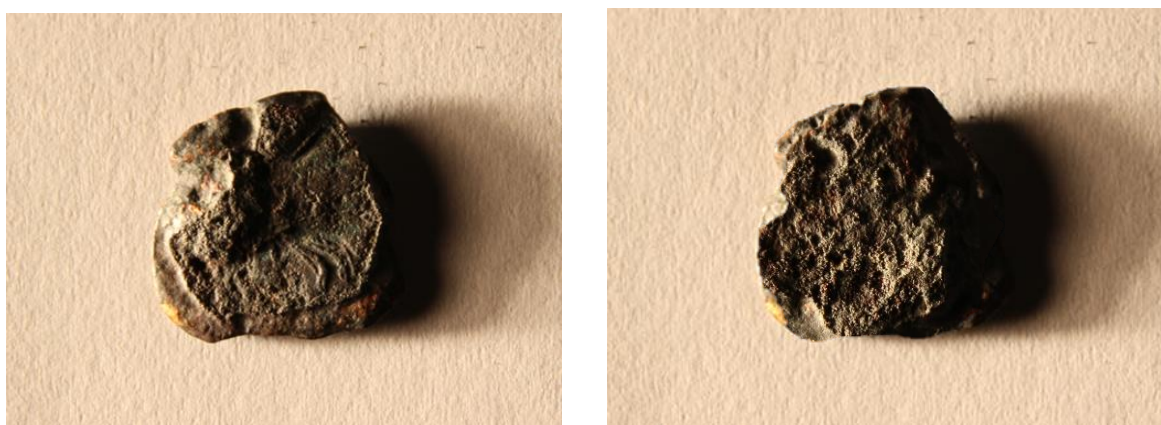


Slika 56. 3D model kovanice A5

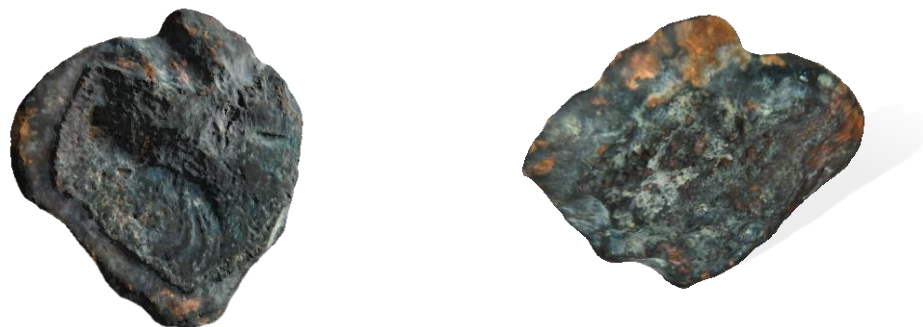
8. 1. 6. Kovanica A6



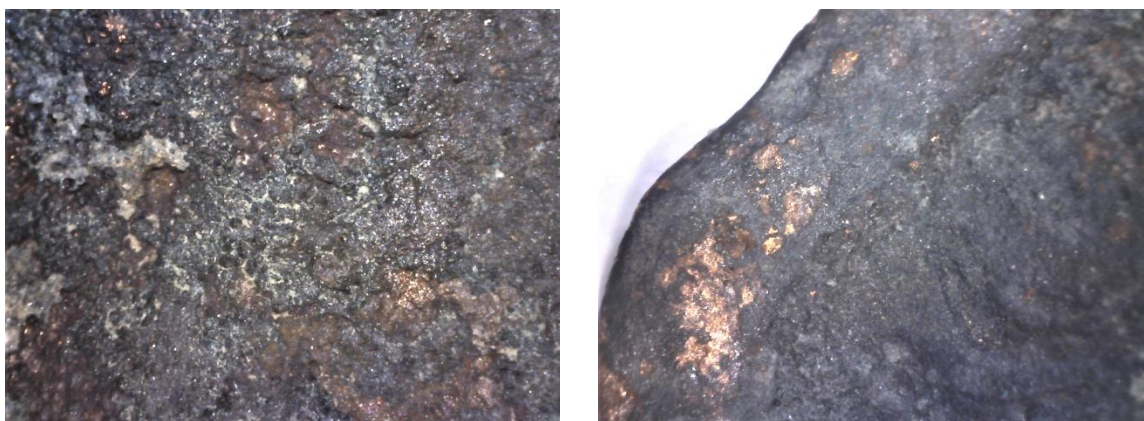
Slika 57. Kovanica A6, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb



Slika 58. Kovanica A7, cjelina, koso svjetlo



Slika 59. 3D model kovanice A6



Slika 60. Kovanica A4, detalj, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

8. 1. 7. Kovanica B7



Slika 61. Kovanica B7, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024



Slika 62. Kovanica B7, cjelina, koso svjetlo



Slika 63. Referenca za B7, Nummus Konstancija II, 351.-355., Siscia (RIC VIII, 352.), cjelina, izvor: Numista <https://en.numista.com/catalogue/pieces22453.html>



Slika 64. 3D model kovanice B7, avers na desno (reljef) i revers na lijevo

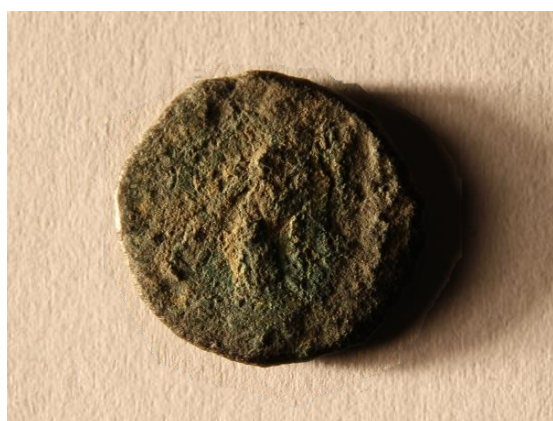


Slika 65. Kovanica B7, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

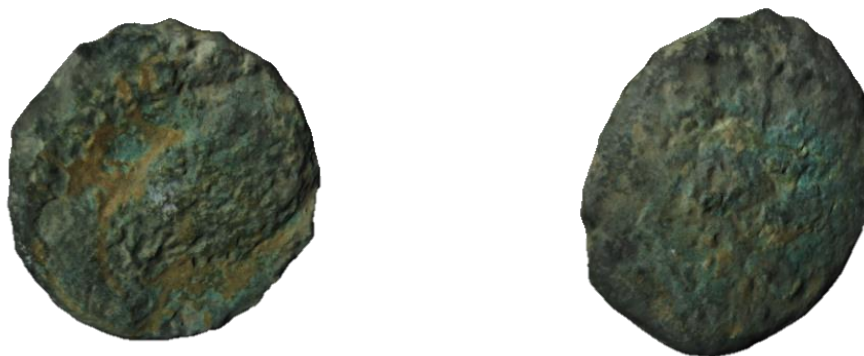
8. 1. 8. Kovanica B8



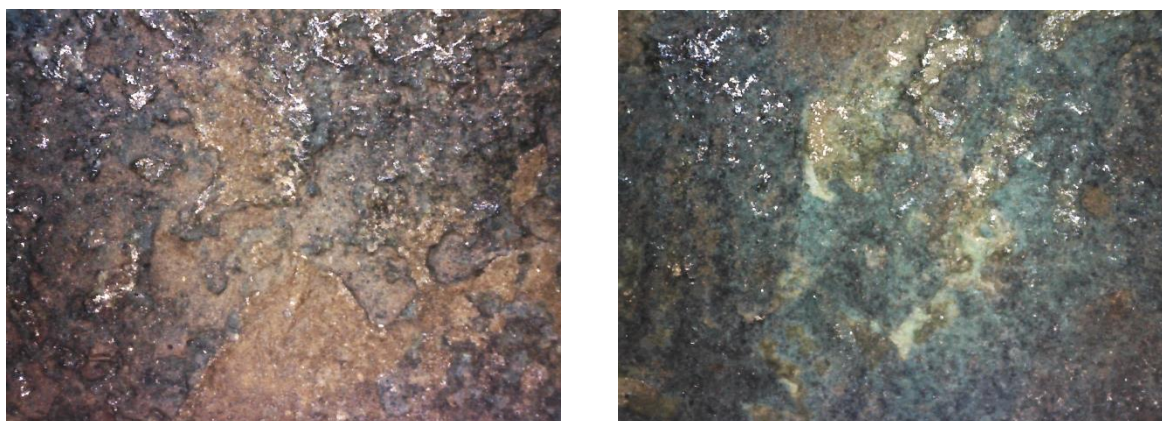
Slika 66. Kovanica B8, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024



Slika 67. Kovanica B8, cjelina, koso svjetlo



Slika 68. 3D model kovanice B8



Slika 69. Kovanica B8, detalj, naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

8. 1. 9. Kovanica B9



Slika 70. Kovanica B9, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024



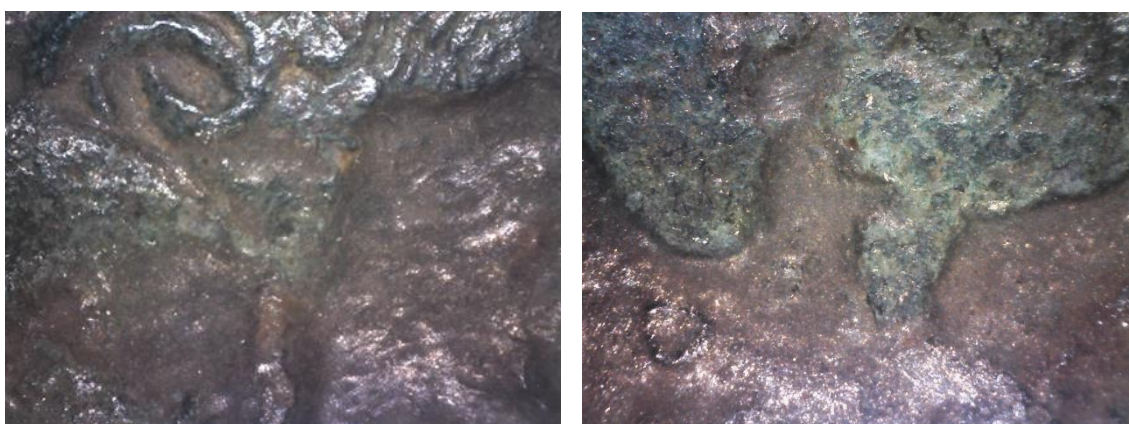
Slika 71. Kovanica B9, cjelina, koso svjetlo



Slika 72. Referenca za B9: Nummus Konstancija II., 321–324, Siscia (RIC VII, 182), Wien, Münzkabinett, Kunsthistorisches Museum, RÖ 86783, izvor: IKMK.net <https://www.ikmk.at/object?id=ID221286>



Slika 73. 3D model kovanice B9



Slika 74. Kovanica B9, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

8. 1. 10. Kovanica B10



Slika 75. Kovanica B10, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024



Slika 76. Kovanica B10, cjelina, koso svjetlo



Slika 77. Referenca za B10: Konstas, 337.-347., Antiochia (RIC VIII, 65), izvor: Tesorillo https://www.tesorillo.com/roma/bajo_imperio_frame.htm



Slika 78. Kovanica B10, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom



Slika 79. 3D model kovanice B10

8. 1. 11. Kovanica B11



Slika 80. Kovanica B11, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024



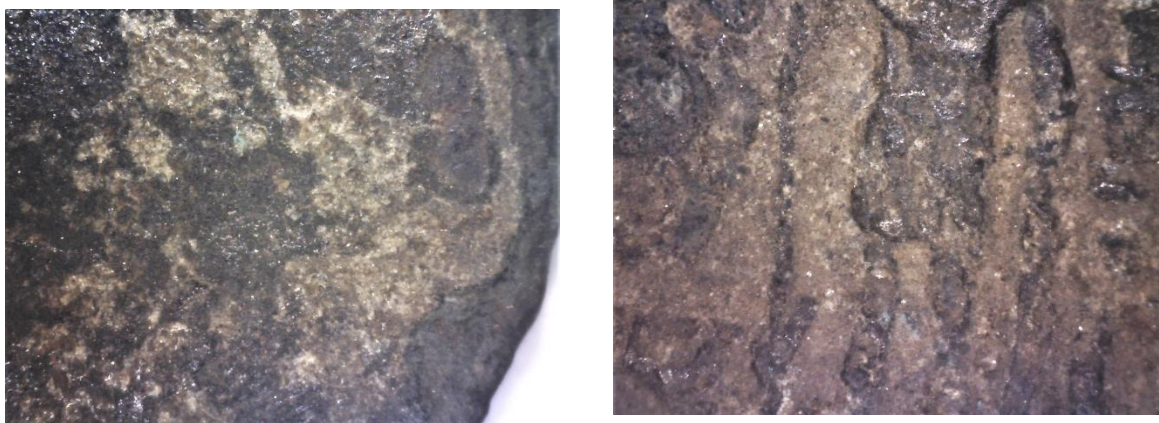
Slika 81. Kovanica B11, cjelina, koso svjetlo



Slika 82. Referenca za B11: Kovanica, Konstantin I. Veliki 335.-336., Siscia (RIC VII, 252), American Numismatic Society, izvor: Mantis <https://numismatics.org/collection/1995.49.49>



Slika 83. 3D model kovanice B11



Slika 84. Kovanica B11, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

8. 1. 12. Kovanica B12



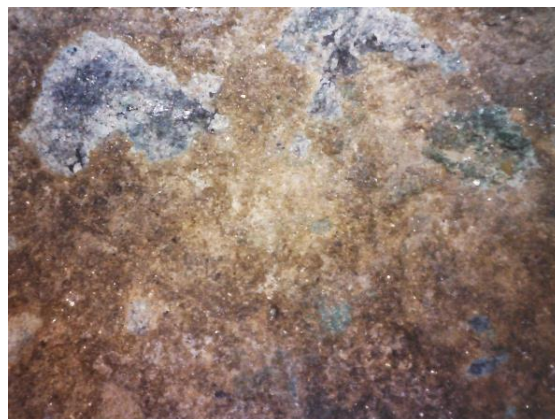
Slika 85. Kovanica B12, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023.



Slika 86. Kovanica B12, cjelina, koso svjetlo



Slika 87. 3D model kovanice B12



Slika 88. Kovanica B12, detalj patine aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

8. 1. 13. Kovanica B13



Slika 89. Kovanica B13, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023



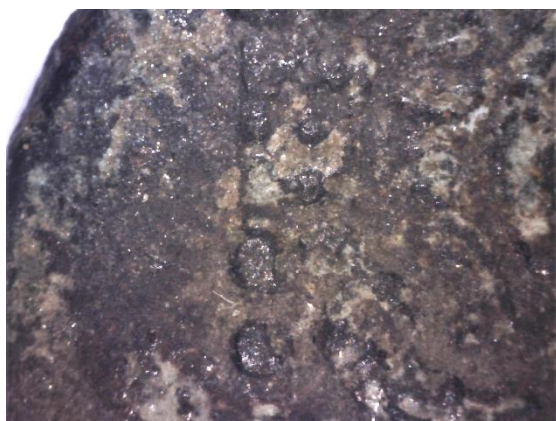
Slika 90. Kovanica B13, cjelina, koso svjetlo



Slika 91. Referenca za B13, follis Konstancija II. (337-361); Siscia; 337. - 340. (RIC VIII 80), University of Graz, 2443, izvor: OCRE <https://numismatics.org/ocre/id/ric.8.sis.80?lang=da>



Slika 92. 3D model kovanice B13



Slika 93. Kovanica B13, detalj biste aversa, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

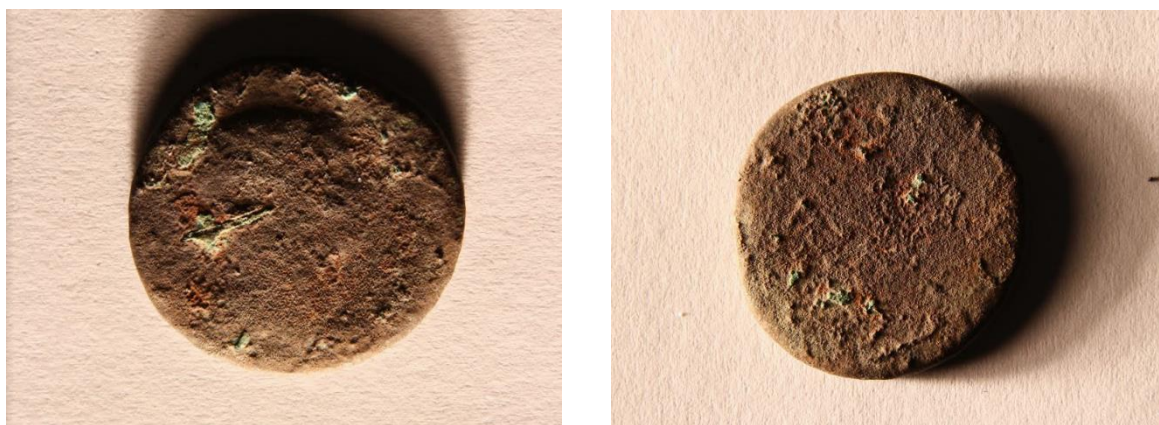


Slika 94. Kovanica B13, detalj reversa, snimljeno mobilnim uređajem kroz mikroskop

8. 1. 14. Kovanica B14



Slika 95. Kovanica B14, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023



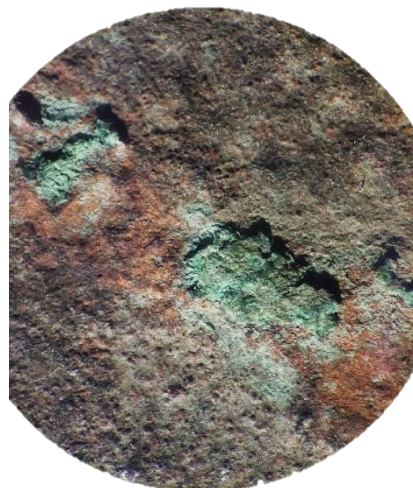
Slika 96. Kovanica B14, cjelina, koso svjetlo



Slika 97. 3D model kovanice B14



Slika 98. Kovanica B14, detalj korozije na aversu, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom

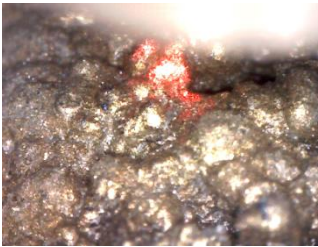
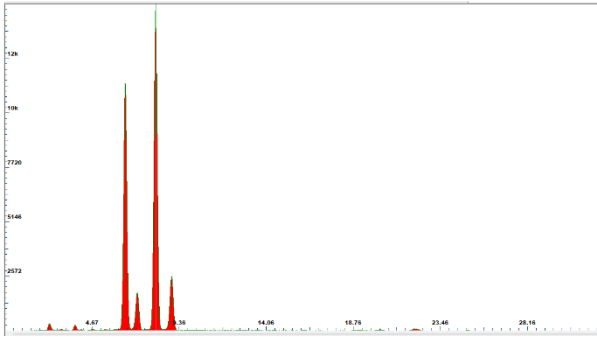

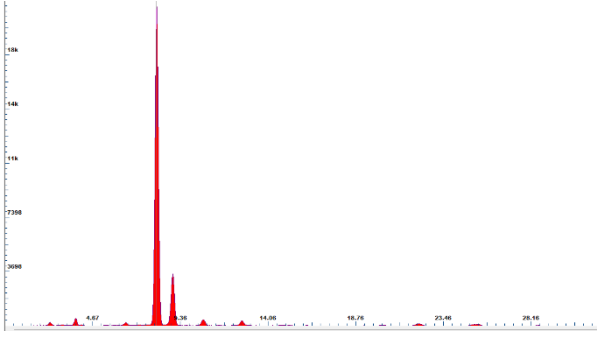

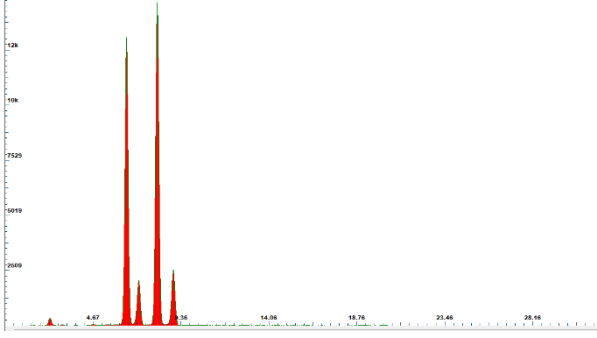


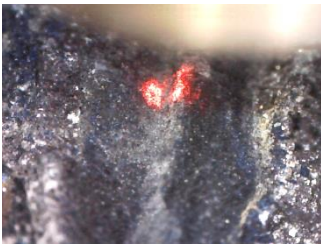
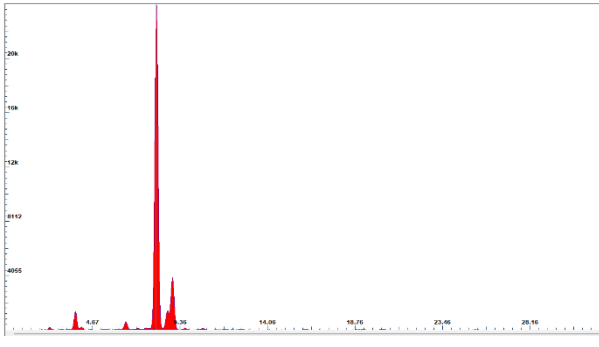

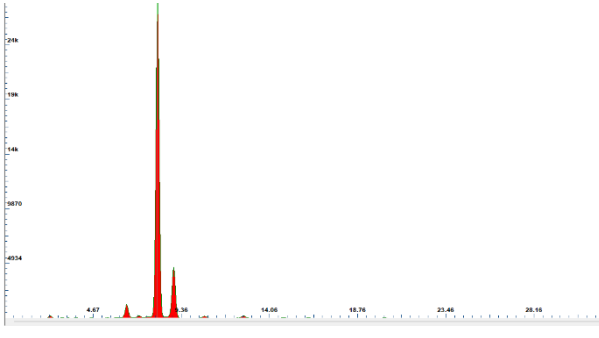
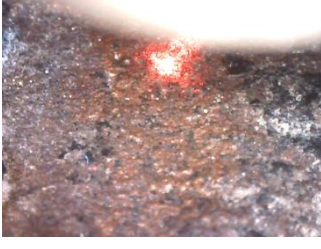
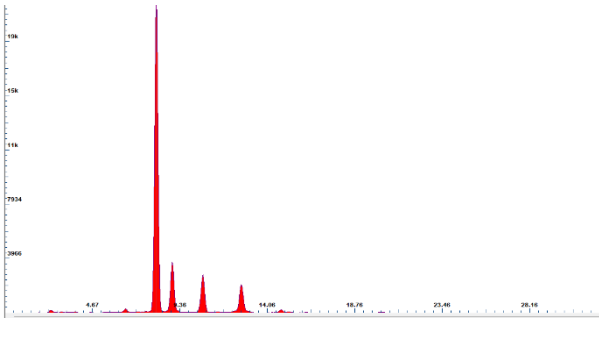

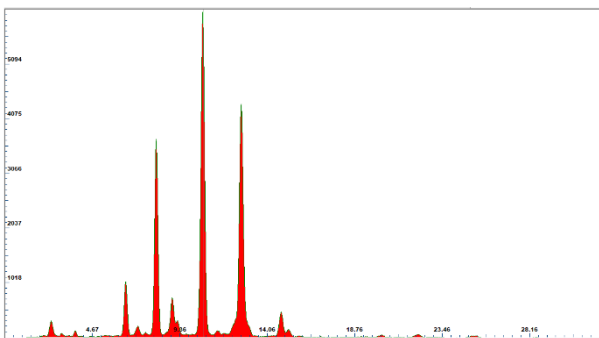
Slika 99. Kovanica B14, detalj korozije reversa, snimljeno mobilnim uređajem kroz mikroskop


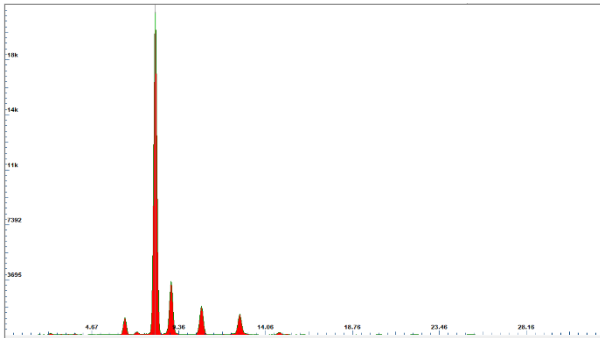
8. 2. Rezultati laboratorijskog istraživanja (analitičke metode)

8. 2. 1. XRF

Tablica 9. Rezultati XRF analize, U stupcu „detektirani elementi“ masno su otisnuti elementi s najjačim intenzitetom, a u zagradama su navedeni elementi koji su detektirani u tragovima. Spektri su prikazani u linearnoj skali. Površina analiziranog područja je ca. 1,5 mm u dijametru

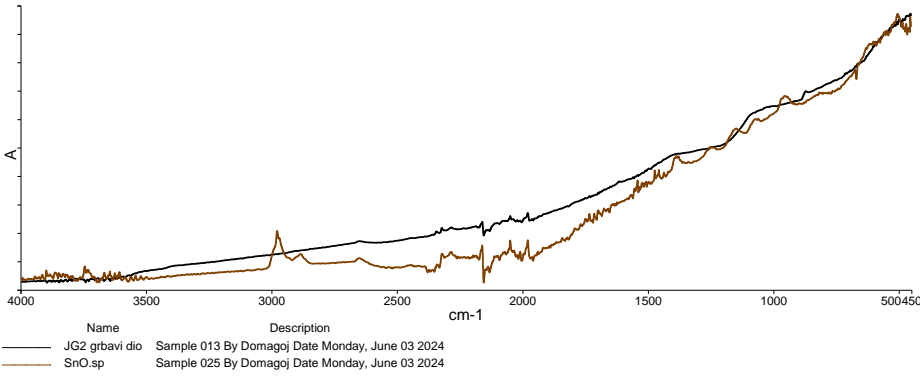
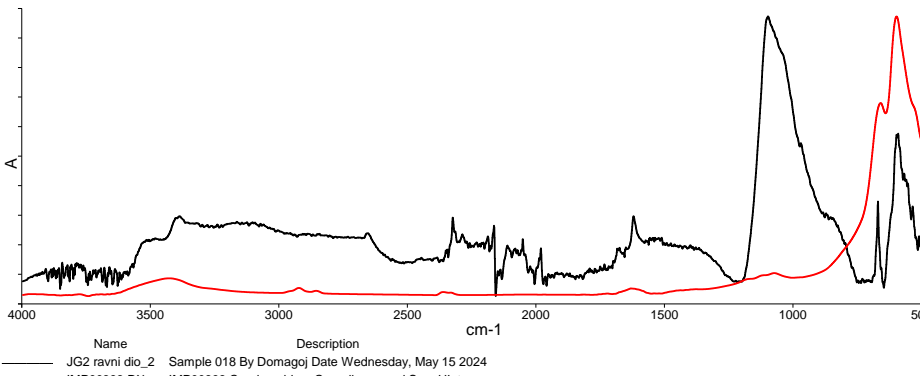
Ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Analizirano područje	XRF Spektar
A2, grbavi, gornji (vanjski) dio/sloj	Fe, Cu, S, Ca, Ag, (Mn, Ni)		
A2, ravni, unutarnji dio/sloj	Cu, S, Ca, Fe, Ag, Sn, Pb, (Ni)		
A3, grbavi, vanjski dio/sloj (mjereno poprečno na presjek)	Fe, Cu, S, (Al, Si, Ca)		

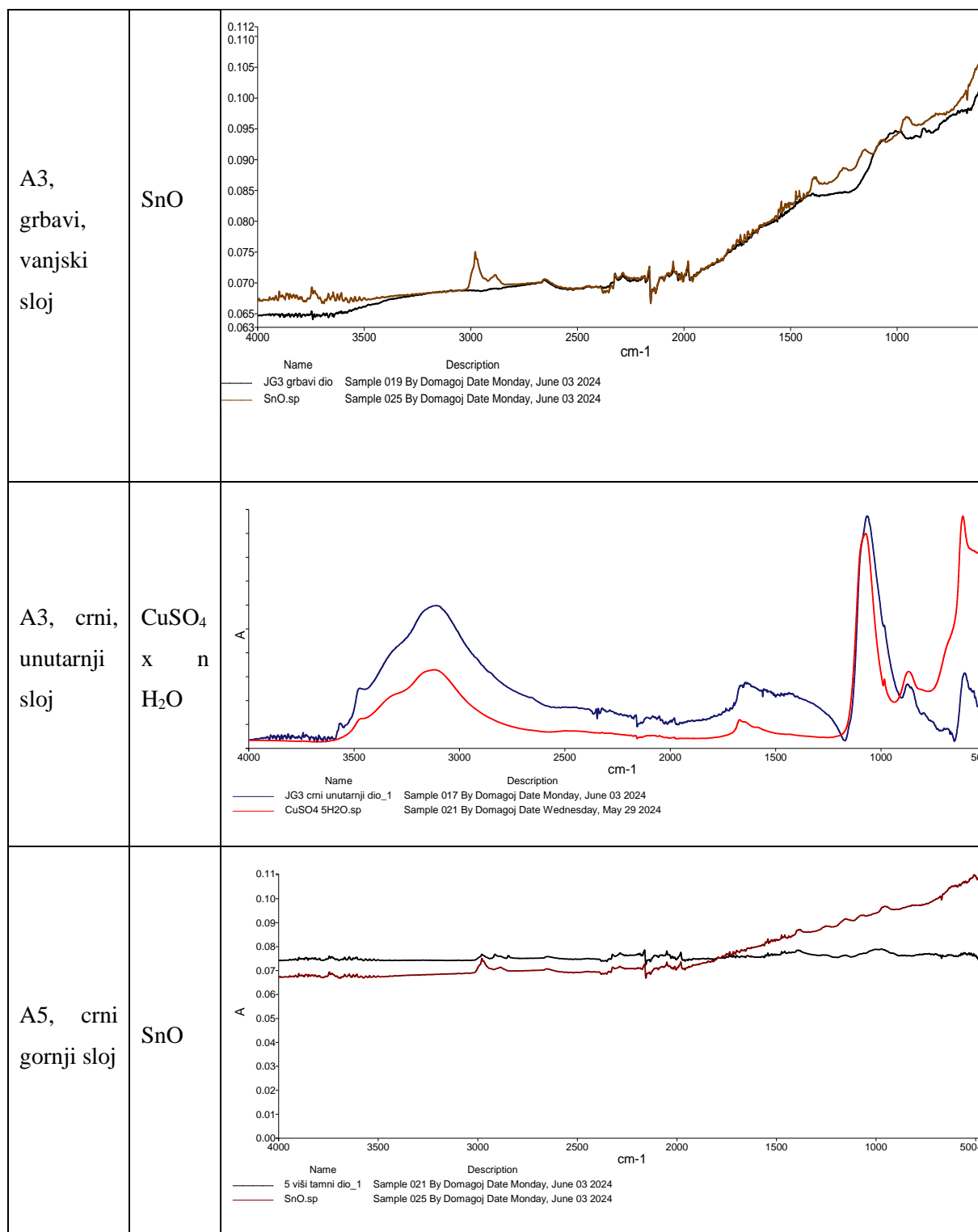
<p>A3, crni, unutarnji dio (mjereno poprečno na presjek)</p>	<p>Cu, S, Ca, Fe, Zn, (Al, Ni, As, Sn, Sb, Pb)</p>		
<p>A5, crni, (gornji) dio/sloj</p>	<p>Cu, S, Fe, (K, Ca, Ni, Ag, Sn, Pb)</p>		
<p>A5, svjetliji, (donji) dio/sloj</p>	<p>Cu, S, Fe, Pb, (K, Ca, Ni, Ag, Sn)</p>		
<p>B11, (prikazan je jedan od 5 identičnih spektara)</p>	<p>Cu, Pb, S, Ca, Fe, Ni, Ag, Sn, (K, Zn, As)</p>		

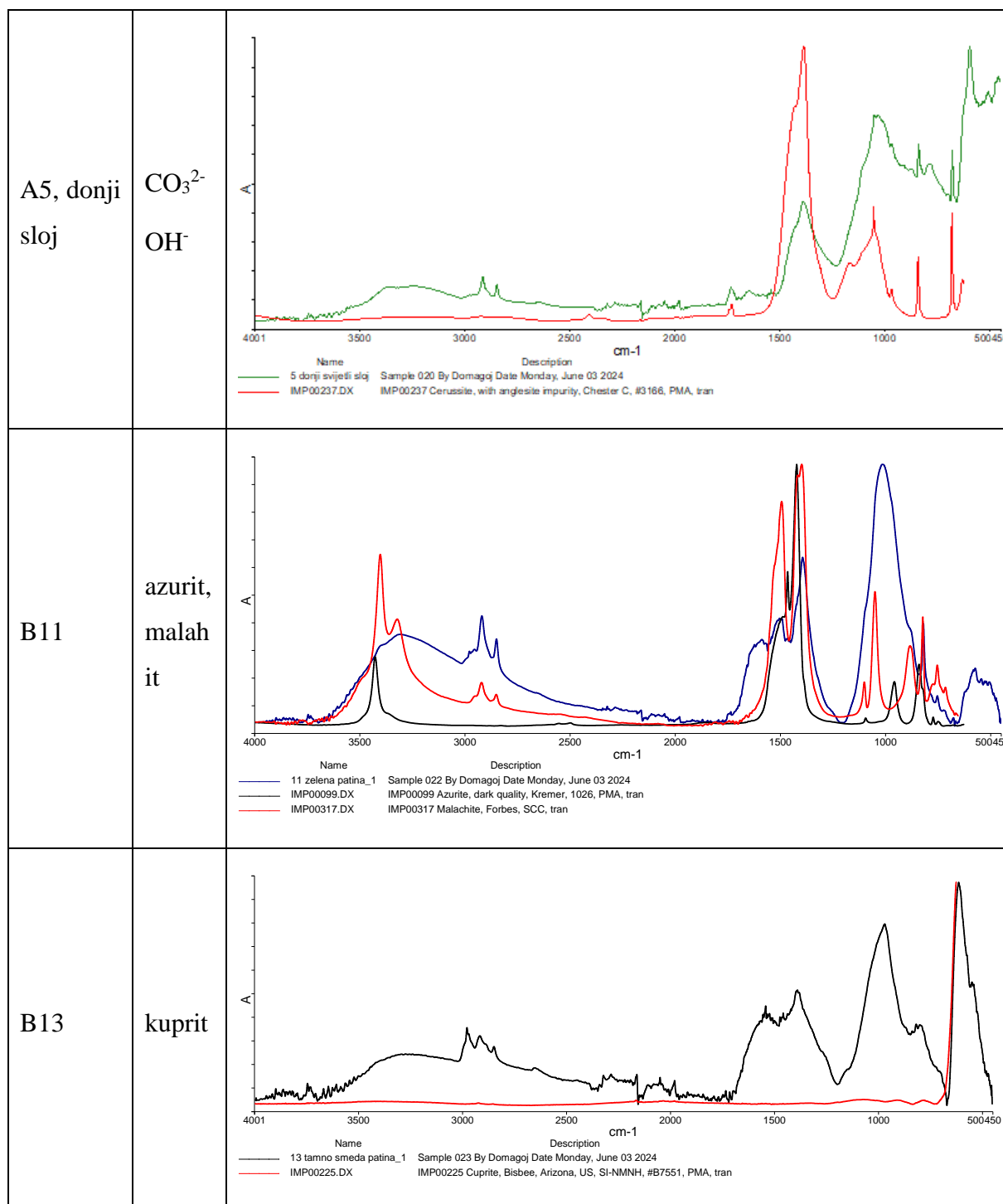
<p>B13, (prikazan je jedan od 5 identičnih spektara)</p>	<p>Cu, Fe, Pb, (S, K, Ca, As, Ag, Sn)</p>		
---	--	---	--

8. 2. 2. FT-IR

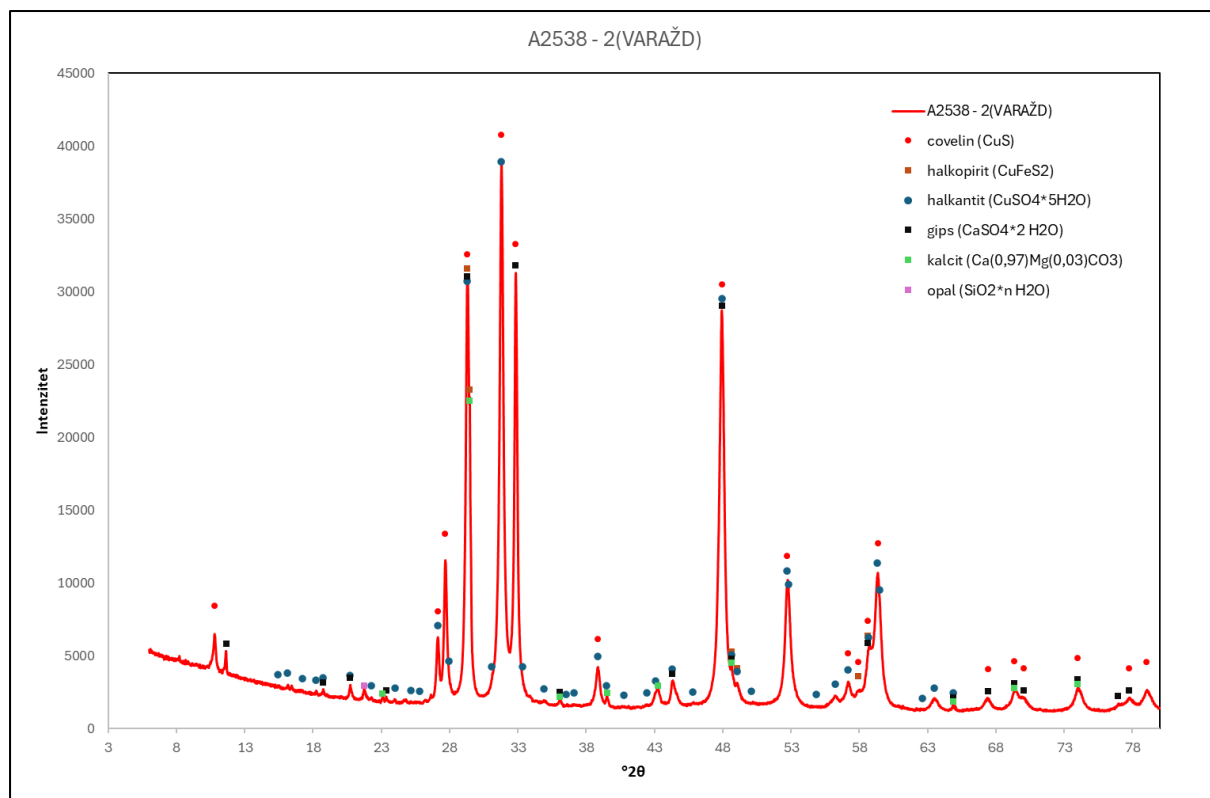
Tablica 10. Rezultati FT-IR analiza

<p>Ime uzorka i opis mjernog područja</p>	<p>Detek. elementi</p>	<p>FT-IR Spektar</p>
<p>A2, grbavi vanjski sloj</p>	<p>SnO</p>	 <p> Name: JG2 grbavi dio, SnO.sp Description: Sample 013 By Domagoj Date Monday, June 03 2024, Sample 025 By Domagoj Date Monday, June 03 2024 </p>
<p>A2, ravni, unutarnji dio/sloj</p>	<p>SnO₂ SO₄²⁻</p>	 <p> Name: JG2 ravni dio_2, IMP00393.DX Description: Sample 018 By Domagoj Date Wednesday, May 15 2024, IMP00393 Cerulean blue, Cornelissen and Son, UI, tran </p>

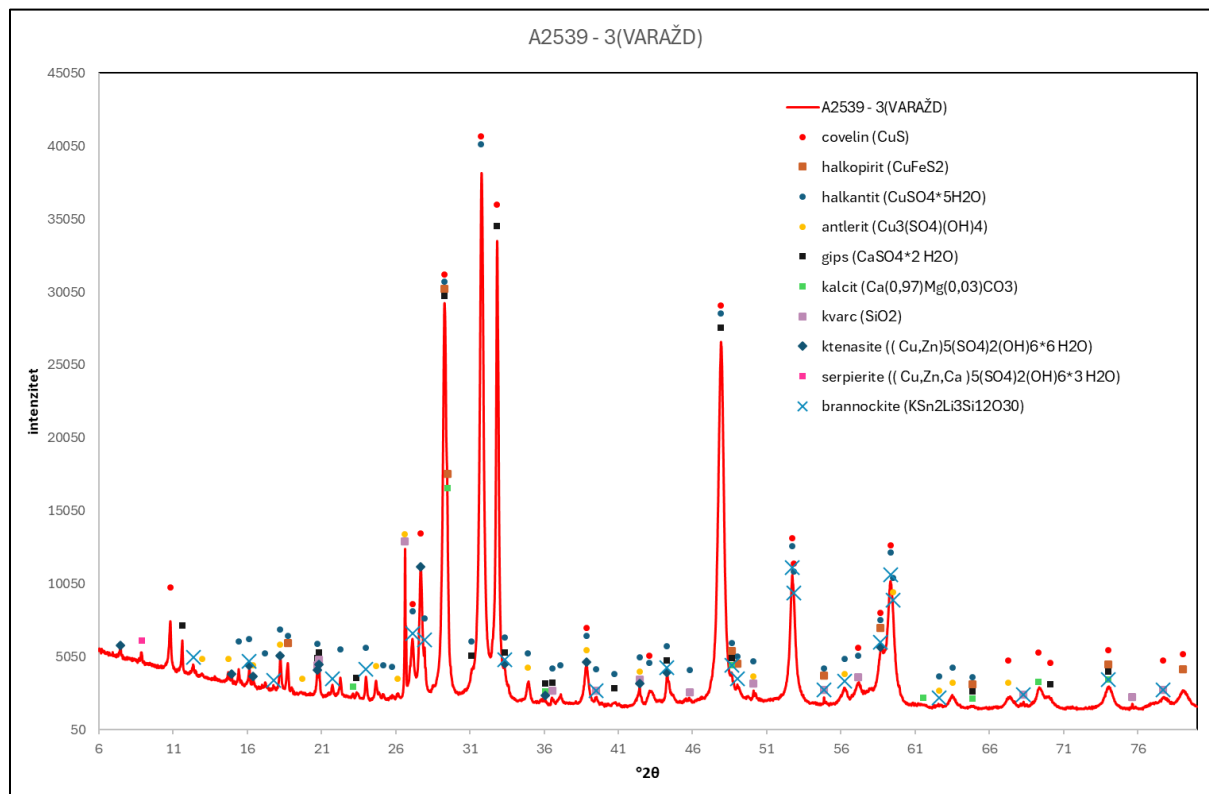




8. 2. 3. XRD



Slika 100. XRD spektar korozivne kore kovanice A2



Slika 101. XRD spektar korozivne kore kovanice A3

9. POPIS SLIKA

- Slika 1. Primjer kovanice Konstantinove dinastije, Konstans cca. 342., (RIC VIII , 66); WildWinds, <https://www.wildwinds.com/coins/ric/constans/t.html>, pristupljeno: rujan, 2024 10
- Slika 2. Solidus Konstancija II., 337.-361., (RIC VIII 96); Coin Archives, <https://www.coinarchives.com/a/lotviewer.php?LotID=2408628&AucID=5962&Lot=7&Val=6369d91f59e623f9935f6bcebdb3931e> , pristupljeno: rujan, 2024. 10
- Slika 3. Izvorišni bazen tijekom arheoloških istraživanja Varaždinskih toplica 2006., KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRLICH D., Rimsko naselje Aquae Iasae - Rezultati arheoloških istraživanja na prostoru gradskog parka u Varaždinskim Toplicama, u: Nova otkrića iz rimskog razdoblja na području Varaždinskih Toplica, Arheološki muzej u Zagrebu, Zagreb, 2015., 35, 17
- Slika 4. Primjeri bisti rimskih careva u 4. stoljeću; Tesorillo, <https://www.tesorillo.com/aes/094/094i.htm>, pristupljeno: rujan, 2024 19
- Slika 5. Revers kovanice B7 pod kosim svjetlom i primjer odgovarajućeg tipa kovanice RIC VIII, 352, Siscia (desno) 21
- Slika 6. Revers kovanice B9 (lijevo) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice *RIC VII, 182*, Siscia (desno) 23
- Slika 7. Revers kovanice B10 pod kosim svjetlom (lijevo) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice *RIC VIII, 65*, (desno) 23
- Slika 8. Revers kovanice B11 (lijevo), B13 (sredina) i primjer odgovarajućeg tipa kovanice RIC VII, 252., Siscia (desno)) 24
- Slika 9. Kristal halkopirita; Weinrich minerals, <https://www.weinrichmineralsinc.com/products/chalcopyrite-7156054.php>, pristupljeno: rujan, 2024. 25
- Slika 10. Rak bronce na kovanici; bronze disease - NumisWiki, The Collaborative Numismatics Project (forumancientcoins.com), pristupljeno: rujan, 2024. 29
- Slika 11. Zeleno-plavi slojevi malahita i azurita na tamno smeđem sloju kuprita, ŠATOVIĆ, D., Metalni materijali u kiparstvu - Skripta za konzervatore-restauratore, ALU Zagreb, 2020., 46. 29
- Slika 12. Do pola očišćena kovanica s korozivskom korom od halkopirita i ispod nje praškastim slojem sulfida; SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art, Corrosion, colorants, conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002, 196. 35
- Slika 13. Zatečeno stanje kovanica skupine A, cjelina, „lice“, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 45
- Slika 14. Zatečeno stanje kovanica skupine A, cjelina, „naličje“ fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 45
- Slika 15. Zatečeno stanje kovanica skupine B, cjelina, avers, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., 47
- Slika 16. Zatečeno stanje kovanica skupine B, cjelina, revers, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023. 47
- Slika 17. Zatečeno stanje kovanica skupine A i B, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023. 49
- Slika 18. Snimanje kovanica za izradu 3D modela, fotografirala: Judita Gracin, 17.1. 2024. 50
- Slika 19. 3D model kovanice A5 u prikazu bez boje, „M“ gore lijevo 51
- Slika 20. 3D model kovanice B9 u prikazu bez boje, "X" dolje desno 51
- Slika 21. Mjerenje promjera kovanice B10, fotografirala: Judita Gracin, 5. 2. 2024. 51
- Slika 22. Mjerenje “suhe” mase i “mokre” mase kovanice A1, fotografirala: Judita Gracin, 1. 12. 2023. 52
- Slika 23. Kovanica B13 prerezana na pola, fotografirala: Judita Gracin, 7. 2. 2024. 56
- Slika 24. Pripremanje Pebeo kristalne smole kristalne smole, fotografirao: Domagoj Šatović, 7. 2. 2024. 56
- Slika 25. Kovanice zalivene sa smolom u silikonskom kalupu, fotografirala: Judita Gracin, 7. 2. 2024. 56

- Slika 26. Poprečni presjek kovanice A2, fotografirala: Judita Gracin, 9. 2. 2024. 57
- Slika 27. Poprečni presjek kovanice A3, fotografirala: Judita Gracin, 9. 2. 2024. 57
- Slika 28. FT-IR spektri skupine A 58
- Slika 29. FT-IR spektri skupine B 58
- Slika 30. XRD uređaj na Institutu Ruđer Bošković, fotografirao: Domagoj Šatović, 5. 6. 2024. 60
- Slika 31. XRD spektri uzoraka A2 (lijevo) i A3 (desno) 61
- Slika 32. Rezultat čišćenja kovanice skalpelom i ručnom brusilicom, MIHOTOVIĆ ANJA, Konzervacija i restauracija antičkog kovanog novca s lokaliteta Ivandvor i Park kraljice Katarine Kosača, 2017. 64
- Slika 33. Kovanica A1, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 70
- Slika 34. Kovanica A1, cjelina, koso svjetlo 70
- Slika 35. Kovanica A1, detalj, plava struktura na korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 70
- Slika 36. Kovanica A1, detalj, bijele naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 70
- Slika 37. 3D model kovanice A1, cjelina, frontalni pogled (lijevo) i bočni pogled (desno) 71
- Slika 38. Kovanica A2, cjelilna, fotografirala Alma Šarić 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 71
- Slika 39. Kovanica A2, cjelina, koso svjetlo 71
- Slika 40. 3D model kovanice A2 72
- Slika 41. Kovanica A2,, detalj, unutrašnji dio korozivske kore, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 72
- Slika 42. Kovanica A1, detalj, vanjski sloj korozivske kore, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 72
- Slika 43. Kovanica A3, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 73
- Slika 44. Kovanica A3, cjelina, koso svjetlo 73
- Slika 45. 3D model kovanice A3 73
- Slika 46. Kovanica A3, detalj, metalna jezgra u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 74
- Slika 47. Kovanica A3, detalj, korozivska kora, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 74
- Slika 48. Kovanica A4, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 74
- Slika 49. Kovanica A4, cjelina, koso svjetlo 74
- Slika 50. 3D model kovanice A4 75
- Slika 51. 3D model kovanice A4, isticanje reljefa 75
- Slika 52. Kovanica A4, detalj, bijele naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 75
- Slika 53. Kovanica A5, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 76
- Slika 54. Kovanica A5, cjelina, koso svjetlo, avers (lijevo), revers (desno) 76
- Slika 55. Kovanica A5, detalj, naslage u korozivskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 76
- Slika 56. 3D model kovanice A5 77
- Slika 57. Kovanica A6, cjelina, fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023., Arheološki muzej Zagreb 77
- Slika 58. Kovanica A7, cjelina, koso svjetlo 77
- Slika 59. 3D model kovanice A6 78
- Slika 60. Kovanica A4, detalj, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 78
- Slika 61. Kovanica B7, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024 78

Slika 62. Kovanica B7, cjelina, koso svjetlo 79

Slika 63. Referenca za B7, Nummus Konstancija II, 351.-355., Siscia (RIC VIII, 352.), cjelina, izvor: Numista <https://en.numista.com/catalogue/pieces22453.html> 79

Slika 64. 3D model kovanice B7, avers na desno (reljef) i revers na lijevo 79

Slika 65. Kovanica B7, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 80

Slika 66. Kovanica B8, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024 80

Slika 67. Kovanica B8, cjelina, koso svjetlo 80

Slika 68. 3D model kovanice B8 81

Slika 69. Kovanica B8, detalj, naslage u korozijskoj kori, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 81

Slika 70. Kovanica B9, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024 82

Slika 71. Kovanica B9, cjelina, koso svjetlo 82

Slika 72. Referenca za B9: Nummus Konstancija II., 321–324, Siscia (RIC VII, 182), Wien, Münzkabinett, Kunsthistorisches Museum, RÖ 86783, izvor: IKMK.net <https://www.ikmk.at/object?id=ID221286> 82

Slika 73. 3D model kovanice B9 83

Slika 74. Kovanica B9, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 83

Slika 75. Kovanica B10, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024 83

Slika 76 Kovanica B10, cjelina, koso svjetlo 84

Slika 77 Referenca za B10: Konstas, 337.-347., Antiochia (RIC VIII, 65), izvor: Tesorillo https://www.tesorillo.com/roma/bajo_imperio_frame.htm 84

Slika 78 Kovanica B10, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 84

Slika 79. 3D model kovanice B10 85

Slika 80. Kovanica B11, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2024 85

Slika 81. Kovanica B11, cjelina, koso svjetlo 85

Slika 82. Referenca za B11: Kovanica, Konstantin I. Veliki 335.-336., Siscia (RIC VII, 252), American Numismatic Society, izvor: Mantis <https://numismatics.org/collection/1995.49.49> 86

Slika 84. Kovanica B11, detalj, biste aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 86

Slika 83. 3D model kovanice B11 86

Slika 85. Kovanica B12, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023. 87

Slika 86. Kovanica B12, cjelina, koso svjetlo 87

Slika 87. 3D model kovanice B12 87

Slika 88. Kovanica B12, detalj patine aversa (lijevo) i detalj reversa (desno), snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 88

Slika 89. Kovanica B13, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023 88

Slika 90. Kovanica B13, cjelina, koso svjetlo 88

Slika 91. Referenca za B13, follis Konstancija II. (337-361); Siscia; 337. - 340. (RIC VIII 80), University of Graz, 2443, izvor: OCRE <https://numismatics.org/ocre/id/ric.8.sis.80?lang=da> 89

Slika 92. 3D model kovanice B13 89

- Slika 93. Kovanica B13, detalj biste aversa, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 89
- Slika 94. Kovanica B13, detalj reversa, snimljeno mobilnim uređajem kroz mikroskop 89
- Slika 95. Kovanica B14, cjelina, avers (lijevo), revers (desno), fotografirala: Alma Šarić, 4. 12. 2023 90
- Slika 96. Kovanica B14, cjelina, koso svjetlo 90
- Slika 97. 3D model kovanice B14 90
- Slika 99. Kovanica B14, detalj korozije reversa, snimljeno mobilnim uređajem kroz mikroskop 91
- Slika 98. Kovanica B14, detalj korozije na aversu, snimljeno Dino-Lite digitalnim mikroskopom 91
- Slika 100. XRD spektar korozijske kore kovanice A2 97
- Slika 101. XRD spektar korozijske kore kovanice A3 97

10. POPIS TABLICA I GRAFIČKIH PRIKAZA

Tablice:

Tablica 1. Kovanice skupine A 2

Tablica 2. Kovanice skupine B 4

Tablica 3. Osnovne mjere kovanica 5

Tablica 4. Odnosi vrijednosti denominacija rimskog novca 9

Tablica 5. Numizmatička analiza kovanica 20

Tablica 6. Najčešće prisutni korozijski produkti na bronci; ŠATOVIĆ, D. Metalni materijali u kiparstvu - Skripta za konzervatore-restauratore, ALU Zagreb, 2020., str. 29. 33

Tablica 7. Određivanje gustoće kovanica 53

Tablica 8. Rezultati instrumentalnih analiza 62

Tablica 9. Rezultati XRF analize, U stupcu „detektirani elementi“ masno su otisnuti elementi s najjačim intenzitetom, a u zagradama su navedeni elementi koji su detektirani u tragovima. Spektri su prikazani u linearnoj skali. Površina analiziranog područja je ca. 1,5 mm u dijametri. 92

Tablica 10. Rezultati FT-IR analiza 94

Grafički prikazi:

Grafički prikaz 1. Shematski prikaz alata korištenog pri kovanju kovanica u antici, MIHOTOVIĆ ANJA, Konzervacija i restauracija antičkog kovanog novca s lokaliteta Ivandvor i Park kraljice Katarine Kosača, 2017., 37 11

Grafički prikaz 2. Rimski provincija Pannonia u 3. st.; Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/panonija>, pristupljeno: srpanj 2024 14

Grafički prikaz 3. Kovnice u Rimskom Carstvu u 4. stoljeću.; Forum Ancient Coins, <https://www.forumancientcoins.com/numiswiki/view.asp?key=Roman%20Mints>, pristupljeno: rujanj 2024. 15

Grafički prikaz 4. Tlocrt kompleksa Aquae Iasae; KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRLICH D., Rimsko naselje Aquae Iasae - Rezultati arheoloških istraživanja na prostoru gradskog parka u Varaždinskim Toplicama, u: Nova otkrića iz rimskog razdoblja na području Varaždinskih Toplica, Arheološki muzej u Zagrebu, Zagreb, 2015., 21.-35, 22. 18

Grafički prikaz 5. 1) organske naslage; 2) metalna jezgra; 3) originalna površina; 4) kuprit 5) malahit/azurit/kloridi...; SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art, Corrosion, colorants, conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002 , 8. 28

Grafički prikaz 6. 1) organske naslage 2) oštećena originalna površina) 3) metalna jezgra 4) korozijska nakupina 5) kloridi 6) kuprit 7) malahit/kuprit...; SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art., 8. 28

Grafički prikaz 7. Razvijanje "raka bronce", CRONYN, J. M.: The Elements of Archaeological Conservation, Routledge, London and New York, 1990., 227. 30

Grafički prikaz 8. Shematski prikaz različitih sulfidnih korozivnih produkata na bronci, HUISMAN HANS et. al., Change lost: Corrosion of Roman copper alloy coins in changing and variable burial environments, str. 4. 32

Grafički prikaz 9. Shema korozivskih slojeva na kovanicama A2 i A3 61

Grafički prikaz 10. Shema korozivskih slojeva na kovanici A5 61

Grafički prikaz 11. Shema korozivskih slojeva na kovanicama B11 i B13 61

Grafički prikaz 12. Primjer skladištenja objekata, CRONYN, J. M.: The Elements of Archaeological Conservation, Routledge, London and New York, 1990., 75. 65

11. POPIS LITERATURE

Knjige i članci

- 1) BRUUN, PATRICK M., The Roman Imperial Coinage. Vol. VII: Constantine and Licinius A.D. 313-337, Spink and Son Ltd., London, 1966.
- 2) COPE L. H., BILLINGHAM H. N., The Composition of 35 Roman Bronze Coins of the Period A.D. 284-363, Historical Metallurgy, Vol. 1, 1967.
- 3) CRONYN, J. M., The Elements of Archaeological Conservation, Routledge, London and New York, 1990.
- 4) DE CARO TILDE et. al., Application of μ -Raman Spectroscopy to the Study of the Corrosion Products of Archaeological Coins, Acta IMEKO, Vol. 10, No. 1, 2021.
- 5) DERRICK MICHELE R., STULIK DUSAN, LANDRY JAMES M., Scientific Tools for Conservation: Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- 6) DESNICA VLADAN, Instrumentalna analiza, ALU Zagreb, 2012.
- 7) DESNICA VLADAN, Rezultati laboratorijskog istraživanja, 2024.
- 8) DI FAZIO, MELANIA, et al., Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B.C.), 2019.
- 9) DOMÈNECH ANTONIO, DOMÈNECH-CARBÓ MARÍA, COSTA VIRGINIA, Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Springer, New York, 2009.
- 10) GORENC M., VIKIĆ B., Varaždinske Toplice - Aquae Iasae, Zavičajni muzej Varaždinske Toplice, Varaždinske Toplice, 1980.
- 11) GORENC M., VIKIĆ B., Završna istraživanja antičkog kupališnog kompleksa u Varaždinskim Toplicama, Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu, vol. 4, br. 1, 1970.
- 12) HUISMAN HANS et. al., Change lost: Corrosion of Roman copper alloy coins in changing and variable burial environments, Journal of Archaeological Science: Reports, Vol. 47, 2023.
- 13) KUŠAN ŠPALJ, D., NEMETH EHRLICH, D., Aquae Iasae-Varaždinske Toplice, Katalog izložbe "Klasični Rim na tlu Hrvatske: arhitektura, urbanizam, skulptura", Galerija Klovićevi dvori, Zagreb, 2014.
- 14) KUŠAN ŠPALJ D., NEMETH EHRLICH D., Rimsko naselje Aquae Iasae - Rezultati arheoloških istraživanja na prostoru gradskog parka u Varaždinskim Toplicama, u: Nova otkrića iz rimskog razdoblja na području Varaždinskih Toplica, Arheološki muzej u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- 15) MALETIĆ ANTONIJA., Konzervatorsko-restauratorski zahvati na fibuli od bakrene slitine i željeznom nožu, Godišnjak Hrvatskog restauratorskog zavoda 1/2010.
- 16) PAVIA DONALD L., LAMPMAN GARY M., KRIZ GEORGE S., VYVYANI JAMES R., Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, Boston, 2014.
- 17) POLOŠKI, NEVA., Čišćenje zidnih slika, ALU Zagreb, 2020.
- 18) SCOTT DAVID A., Copper and Bronze in Art, Corrosion, colorants, conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002.
- 19) SEAR DAVID R., Roman Coins and Their Values. Volume II: The Accession of Nerva to the Overthrow of the Severan Dynasty, AD 96-AD 235, Spink, London, 2002.
- 20) STUART BARBARA H., Analytical Techniques in Materials Conservation, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.

- 21) SYDENHAM E. A., The aes grave, The Numismatic Chronicle and Journal of the Royal Numismatic Society, Fifth Series, Vol. 5, 1925.
- 22) ŠATOVIĆ, DOMAGOJ, Metalni materijali u kiparstvu - Skripta za konzervatore-restauratore, ALU Zagreb, 2020.
- 23) ŠIPUŠ NIKOLA, Skupni nalaz rimskih broncanih novaca iz sredine IV. st. naden u Sisku godine 1985., VAMZ, Zagreb, 1987.
- 24) VANEERDEWEGH NICK, Fel Temp Reparatio: Image, Audience and Meaning in the Mid-4th Century, Revue Belge de Numismatique et de Sigillographie, 143, 2017.

Mrežne stranice

- 1) Aeternitas Numismatics, <https://www.aeternitas-numismatics.com/single-post/Roman-imperial-mints-Siscia>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 2) AMZ, <https://amz.hr/hr/virtualni-muzej/vodici-kroz-stalni-postav/vodic-kroz-stalni-postav-anticke-zbirke-arheoloskog-muzeja-u-zagrebu/rimska-vojska/osvajanje-panonije-i-ucvrscivanje-rimske-vlasti-1-st-pr-kr-1-st>, pristupljeno: srpanj 2024.
- 3) Augustus Coins, <http://augustuscoins.com/ed/VOTA/index.html#Theo>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 4) Cifa, <https://www.archaeologists.net/roman-coinage-toolkit/coins-archaeological-artefacts>, pristupljeno: lipanj, 2024.
- 5) CLARK VICTOR, Constantine the Great: The Coins Speak, 2009., https://constantinethegreatcoins.com/CONSTANTINE_THE_GREAT_THE_COINS_SPEAK.Pdf, srpanj, 2024., str. 6.
- 6) Conservation & Art Materials Encyclopedia Online (CAMEO), https://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid_B-72, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 7) Edutorij, Kemija 4 - 2.7. Elektromagnetsko zračenje i tvari (atomska struktura tvari), Molekulska spektroskopija (carnet.hr), pristupljeno: veljača, 2024.
- 8) Edutorij, Kemija 4 - 2.7.1. Molekulska spektroskopija, Područja elektromagnetskog spektra i odgovarajuća molekulska gibanja (carnet.hr), pristupljeno: veljača, 2024.
- 9) Forum Ancient Coins: FEL TEMP REPARATIO - NumisWiki, The Collaborative Numismatics Project (forumancientcoins.com), pristupljeno: srpanj, 2024.
- 10) Forum Ancient coins, Ancient Coin Glossary (forumancientcoins.com), pristupljeno: ožujak, 2024.
- 11) Forum Ancient Coins, <https://www.forumancientcoins.com/numiswiki/view.asp?key=GLORIA%20EXERCITVS>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 12) Forum Ancient Coins: Illustrated Ancient Coin Glossary, <http://www.forumancientcoins.com/moonmoth/glossary.html>, pristupljeno: lipanj, 2024.
- 13) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/korozija>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 14) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/interferometar>, pristupljeno: veljača, 2024.
- 15) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/iliri>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 16) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/panonija>, pristupljeno: srpanj, 2024.

- 17) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/rendgensko-zracenje>, pristupljeno: kolovoz, 2024.
- 18) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/rimsko-carstvo>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 19) Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/clanak/spektroskopija>, pristupljeno: veljača, 2024.
- 20) Kemijski rječnik, <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=redoks+potencijal>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 21) Kremer Pigmente, <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/mediums-binders-glues/62800-cosmoloid-h-80.html>, posjećeno: kolovoz, 2024.
- 22) Metler Toledo, Measuring Density with Laboratory Balance (mt.com), pristupljeno: lipanj, 2024.
- 23) MIHOTOVIĆ ANJA, Konzervacija i restauracija antičkog kovanog novca s lokaliteta Ivandvor i Park kraljice Katarine Kosača, 2017., <https://repozitorij.svkst.unist.hr/en/islandora/object/umas%3A97>, 1-79
- 24) Numista, <https://en.numista.com/catalogue/pieces137652.html>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 25) Povijest Varaždinskih toplica, <https://www.visit-toplice.com/povijest/>, pristupljeno: srpanj, 2024.
- 26) RTI Laboratories, FT-IR Analysis | RTI Laboratories, pristupljeno: veljača, 2024.
- 27) SfM photogrammetry, https://unisvalbard.github.io/Geo-SfM/content/lessons/11/sfm_photogrammetry.html, posjećeno: kolovoz, 2024.
- 28) UnionFab, <https://www.unionfab.com/blog/2024/04/bronze-density>, pristupljeno: lipanj, 2024.
- 29) World History, https://www.worldhistory.org/Roman_Coinage/, pristupljeno: kolovoz, 2024.

12. ZAHVALA

Ovaj rad uistinu ne bi imao ni uvod, a kamoli zaključak, bez angažmana mnogih stručnjaka koji su nesebično i s entuzijazmom podijelili svoje znanje sa mnom. Prvenstveno se želim zahvaliti mentoru Vladanu Desnici i komentoru Domagoju Šatoviću koji su mi otvorili (i pridržali) vrata znanstvenih voda i navigirali me u ovom procesu. Zatim veliko hvala upućujem stručnom timu AMZ-a, Damiru Doračiću i Tomislavu Biliću, koji mi je omogućio da se ne pogubim u moru nepoznatih informacija numizmatike i arheološke konzervacije, kao i kolegici restauratorici metala - Filipi Sršen iz ARMUS-a na podršci i bitnim uvidima iz suvremene struke. Na koncu, zahvalila bih se kolegama Almi Šarić i Josipu Simonu koji su odradili fotodokumentaciju 14 objekata stručnije nego što bih to ja uspjela.

Nadalje, zahvaljujem čitavom Odsjeku, profesorima, osoblju i kolegama, na jedinstvenom iskustvu studiranja. Ponajviše zahvaljujem onima koji su pomogli da uopće dođem do izrade diplomskog rada. Prvenstveno hvala roditeljima čija je podrška beskrajna. Posebnu zahvalu upućujem Filipu Matoviću i Lucii Cataldo na omogućenom *Erasmus* iskustvu, kao i svima koji su podržali tu (tada veoma potrebnu) akciju. Iskreno sam i duboko zahvalna na najboljim mogućim kolegama i svojim osobnim Anđelima čuvarima: Angeli, Almi i Antunu, koji su bili uz mene u najljepšim, najtežim i najsmješnijim trenucima. Zbog njihovog prijateljstva, sve na ovom putu je imalo smisla.

