

DAMIR DORAČIĆ

*Arheološki muzej u Zagrebu
Zrinjevac 19
HR-10 000 Zagreb
E-mail: ddoracic@amz.hr*

RESTAURATORSKO-ISTRAŽIVAČKI POSTUPCI NA KASNOLATENSKOJ KACIGI IZ NOVE GRADIŠKE

**UDK 903 »636/637« : 739.71
Izvorni znanstveni rad**

U članku je prikazan istraživački aspekt konzervatorsko-restauratorskog postupka koji, osim samog zahvata, uključuje i nedestruktivna ispitivanja od jednostavnog mikroskopskog pregleda do sofisticiranih analitičkih metoda. Rezultati provedenih istraživanja daju uvid u osnovne tehnološke informacije o kacigi omogućujući istovremeno njenu cjelovitiju interpretaciju.

UVOD

Sredinom kolovoza 2003. godine, zahvaljujući niskom vodostaju rijeke Save kod sela Novi Varoš nedaleko od Nove Gradiške, slučajno je otkriven najcjelovitiji dosad pronađeni primjerak kacige tipa Novo Mesto. Prema iskazu nalaznika, gosp. K. Nezića, kaciga je pronađena nakon što je nalaznik za nju zapeo nogom, pri čemu je vjerojatno nastalo i vidljivo oštećenje na željeznoj kaloti. Takav tip kacige karakterističan je za bogatiji ratnički sloj keltskog plemena Tauriska i datira se od sredine 1. stoljeća prije Krista do početka 1. stoljeća poslije Krista. Nakon pronalaska, kaciga je bio privremeno smještena u Gradski muzej Nova Gradiška gdje je više mjeseci čuvana u destiliranoj vodi koja je učestalo mijenjana. U veljači 2004. godine kaciga je prebačena u laboratorij Arheološkog muzeja u Zagrebu, gdje je provedena konzervatorsko-restauratorska obrada.

KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKI POSTUPAK

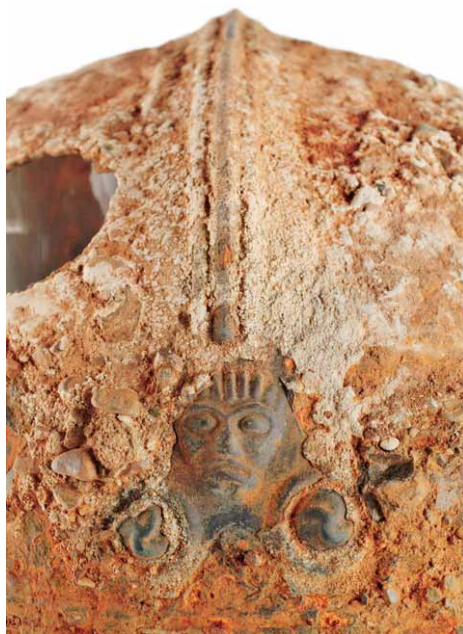
Opis zatečenog stanja predmeta s preliminarnim istraživanjem

Već na prvi pogled moglo se uočiti da je kaciga sastavljena od više konstruktivnih elemenata koji su međusobno spojeni zakovicama ili mekim lemom. Kalota je izrađena od željeza a ostali dijelovi od bronce. Na dijelu kacige ustanovljeni su tragovi nestručnog čišćenja koje je vjerojatno proveo nalaznik. Kalota je većim dijelom posve mineralizirana s nekoliko oštećenja u obliku rupa različite veličine, za razliku od brončanih elemenata te lema koji su sačuvani uglavnom u metalnom stanju. Vanjski je dio kacige gotovo potpuno bio prekriven naslagama raznih produkata korozije,

pijeska te krupnijih i sitnijih granulata šljunka, a unutrašnjost je bila prekrivena samo tanjim slojem korozijskih produkata i pijeska. Relativno dobroj očuvanosti kacige zasigurno su znatno pridonijeli i anaerobni uvjeti okoliša (voda ili mulj).



Slika 1 – Zatečeno stanje kacige¹
Fig. 1 – Helmet before treatment²



Slika 2 – Detalj kalote
Fig. 2 – Detail of the dome

Radiografija

Prije bilo kakvog zahvata, načinjeno je više radiograma kacige radi utvrđivanja pojedinih tehnoloških detalja nevidljivih golim okom.³ Pažljivim pregledom snimljenih radiograma može se uočiti da se između brončane krijeste i željezne kalote nalazi materijal koji je apsorbirao veću količinu rendgenskih zraka,⁴ što se na radiogramu vidi kao svjetlija područja (vidi sl. 3). Uspoređujući navedena područja s onima gdje se jasno vidi lem, lako se moglo zaključiti da je krijesta pričvršćena na kalotu lemljenjem što je poslije i potvrđeno istražnim čišćenjem i analizom. Zanimljivo je da krijesta nije simetrično postavljena (vidi sl. 3 i 18a).

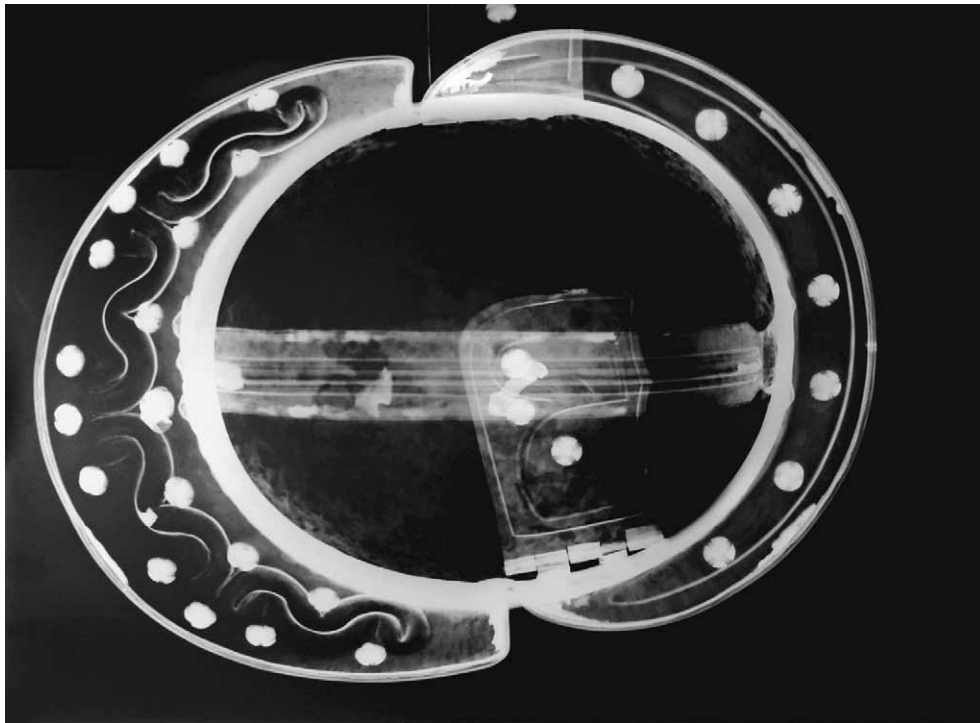
1 Fotografije zatečenog stanja snimio je F. Beusan, a ostale fotografije D. Doračić.

2 Photos before treatment by F. Beusan; other photos by D. Doračić

3 Radiograme su izradili J. Barbić i M. Rastović u Zavodu za zavarivanje u Zagrebu s kojim Muzej ima dugogodišnju suradnju.

4 Pojednostavljeno, princip radiografije temelji se na slabljenju ili atenuaciji rendgenskih zraka prolaskom kroz

snimani materijal. Različiti materijali apsorbiraju različitu količinu rendgenskih zraka, što znači da do filma dopire različita količina rtg zraka. Slično kao na crno-bijelom fotografskom filmu, područja koja su jače ozračena, tamnija su od onih s manje pristiglih rtg zraka. Koeficijent apsorpcije rendgenskih zraka pojedinih elemenata ovisi o njihovom atomskom broju odnosno, atomskoj težini – što je veći atomski broj, to je veći koeficijent apsorpcije. Tako se na radiogramu mogu razlikovati različiti materijali, ali i njihova različita debljina i struktura.



Slika 3 – Radiogram cijele kacige
Fig. 3 – Radiograph of the whole helmet

Istražno čišćenje

Istražno čišćenje obično se provodi radi lociranja izvorne površine i služi bilo zasebno, bilo zajedno s radiografijom i drugim analitičkim metodama kao pomoć pri preliminarnoj interpretaciji predmeta te utvrđivanju daljnjeg tijeka zahvata. U ovom je slučaju provedeno na nekoliko mjesta – ukrasnim zakovicama (zbog sumnje na umetnuti emajl), dijelu krijeste (radi otkrivanja lema) i dijelu željezne kalote (radi lociranja izvorne površine te ustanovljavanja njene očuvanosti).

Kontroliranim mehaničkim čišćenjem uklonjeni su produkti korozije isključivo iznad izvorne površine kacige. Samo čišćenje izvedeno je pod uvećanjem od 4–20X pomoću raznih ručnih alata, ultrazvučnog dlijeta, mikromotora s različitim rotirajućim alatima, te mikropjeskarenjem uz upotrebu raznih granulata koji su bili korišteni ovisno o strukturi izvorne površine i korozijskim produktima koji su je prekrivali. Za brončane dijelove korištene su staklene perle veličine 70–110 μm i usitnjene orahove ljuske 350 μm , a za željeznu kalotu korund (Al_2O_3) veličine 100 μm .⁵

Impregnacija, djelomična rekonstrukcija i lakiranje

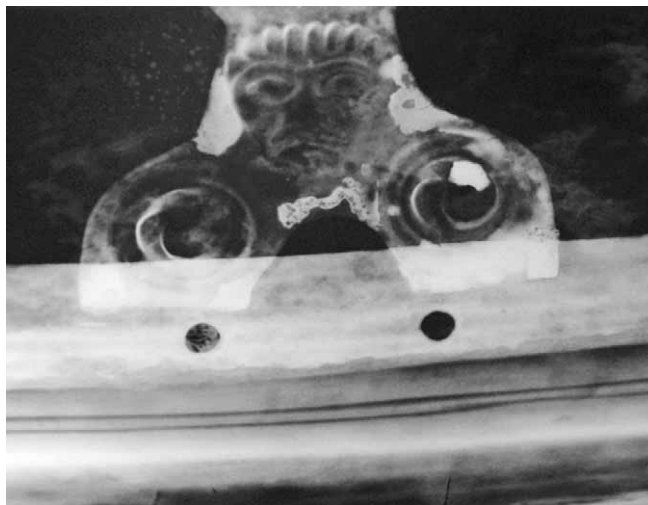
Kao što je već spomenuto u uvodu, veća rupa na kaloti vjerojatno je nastala u vrijeme pronalaska kacige, na što upućuje i sam oblik oštećenja; naime, nema nikakvih tragova (poput udubljenja) koji bi eventualno ukazivali na to da je posrijedi izvorno oštećenje. Stoga je radi postizanja cjelovitosti, taj dio kacige rekonstruiran epoksidnom smolom (Araldit 2020) uz dodatak smeđeg (umbra) i

⁵ Prema Mohsovoj skali tvrdoća orahovih ljuski iznosi 2,5–3, staklenih perli 6–7, a korunda 9.



Slika 4 – Detalj istražnog čišćenja
Otkrivanje izvorne površine⁶
(čišćenje)

Fig. 4 – Investigative cleaning



Slika 5 – Detalj radiograma s tragovima lema
Fig. 5 – Detail of radiograph showing traces of
solder on a part of the helmet revealing the
original surface

crnog (grafit) pigmenta. Pukotine i labilni djelovi kalote impregnirani su istom smolom, no bez dodatka pigmentata. Zahvaljujući dobroj očuvanosti, brončane elemente kacige nije bilo potrebno impregnirati. Naposljetku nanesen je zaštitni sloj dvokomponentnog laka (Paraloid 72B 1% i Cosmolooid 80H3% u toluolu).

Stabilizacija

Kako je riječ o predmetu izrađenom od različitih materijala, nije bilo moguće primijeniti jedinstven postupak aktivne stabilizacije predmeta. Stoga je kacigu potrebno zaštititi na pasivni način, odnosno kontrolom mikroklimatskih uvjeta, posebno relativne vlažnosti zraka koja ne bi trebala biti veća od 30%.

TEHNOLOŠKA OPAŽANJA I ANALITIČKE METODE

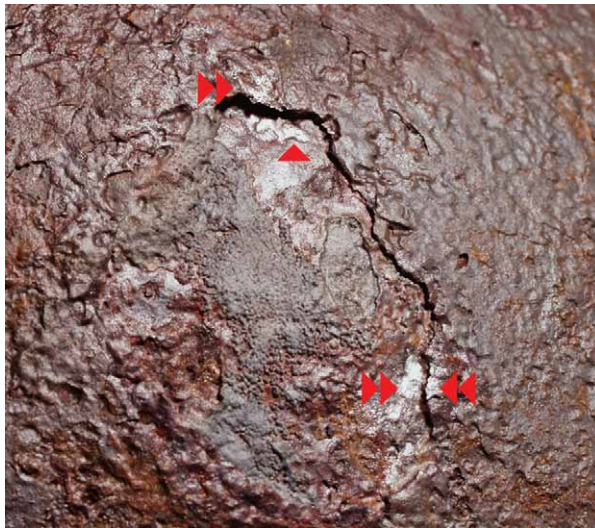
Na dijelu željezne kalote otkriven je dvostruki sloj lima koji upućuje na podatak da je kalota izrađena kovanjem⁷ i preklapanjem željeznog lima, što je znatno prodonijelo njenoj čvrstoći (slika 6)

Brončani konstruktivni elementi izrađeni su kovanjem (zagrijavanjem ili bez zagrijavanja), a ukrasi su izvedeni tehnikom iskucavanja, i to vjerojatno u kalupu, o čemu svjedoče tragovi izvorne obrade⁸ (slika 19).

6 O pojmu izvorne površine vidi Doračić D., Obavijesti arheološkog društva, 1/2000., Zagreb, str. 133–135.

7 Kovanje je proces mehaničke obrade metala kojim se mijenja njegova struktura što rezultira većom čvrstoćom. Dva su načina kovanja – hladno i vruće. Željezo se, za razliku od nekih drugih metala, u pravilu kuje vruće.

8 Za konkretniju informaciju o tehnologiji ukrašavanja potrebno bi bilo provesti metalografsku analizu koja iziskuje destruktivne metode pripreme uzoraka, te se rijetko primjenjuje na arheološkim predmetima.



Slika 6
Fig. 6

Osnovne metode spajanja

Kao što je već navedeno, pojedini konstruktivni elementi kacige spojeni su zakivanjem i lemljenjem.

Zakivanje

Zatiljni i čeonii štitnik pričvršćeni su na željeznu kalotu zakivanjem, i to željeznim zakovicama koje su vidljive samo s unutrašnje strane, a s vanjske strane vješto su prikrivene trostrukim rebrastim ukrasom (slika 7 i 8). Nije posve jasan način zakivanja i apliciranja rebrastog ukrasa. Moguća su dva obrazloženja:

- ili su zakovice zajedno s rebrastim ukrasom aplicirane na kalotu kovačkim zavarivanjem prije apliciranja brončanih elemenata (zakovice bi u tom slučaju bile sastavni dio kalote)
- ili je rebrasti ukras apliciran kovačkim zavarivanjem **nakon** zakivanja brončanih elemenata, što bi značilo da je temperatura zavarivanja morala biti niža od tališta bronce, a to je malo vjerojatno kad se u obzir uzme relativno visoke temperature potrebne za zavarivanje željeza (u tom slučaju zakovice bi bile zasebni elementi kao što je prikazano na crtežu – slika 21).

Kako god bilo, potrebna su dodatna ispitivanja za utvrđivanje točnog tijeka procesa.

Brončane zakovice imaju rascijepljeni trn (vidi sl. 12, 19, 21) koji je s donje strane raskovan i polukružnu glavicu s križnim udubljenjem koje je izvorno bilo ispunjeno crvenim emajlom. Po dvije brončane zakovice drže *šarnir sa željeznom osovinom* kojim su pričvršćene obrazine. To su ujedno i jedine brončane zakovice koje su doista služile za spajanje. Na lijevoj obrazini (kao dio šarnira) vidljive su dvije manje rupe možda izvorno izrađene radi zakivanja, od čega je majstor kasnije odustao. Jedna zakovica na zatiljnom štitniku drži ušicu remena za nošenje kacige, a ostale brončane zakovice imaju isključivo dekorativnu funkciju. Sveukupno na kacigi ima 35 brončanih zakovica i 22 željezne zakovice.



Slika 7
Fig. 7



Slika 8
Fig. 8

Lemljenje⁹

Lemljenje pojedinih konstruktivnih elemenata kacige izvedeno je bilo zasebno bilo u kombinaciji sa zakivanjem.

Čeoni i zatiljni štitnik izrađeni su zasebno te su, nakon zakivanja, spojevi s unutarnje strane dodatno zalemljeni na mjestima dodira (slika 7).

Krijesta je pričvršćena na podlogu isključivo lemljenjem, bez upotrebe zakovica, a područje rasprostiranja vezivnog lema vidljivo je na radiogramu (obilježeno žutom bojom radi bolje čitljivosti).¹⁰

Dio lema je tijekom izrade »iscurio« sa strane te je s tog dijela uzet uzorak za SEM-EDS analizu (vidi sliku 10).



Slika 9 – Radiogram krijeste s rasporedom vezivnog lema
Fig. 9 – Radiograph of the crest with solder disposition

⁹ Lemljenje je u osnovi spajanje dvaju metala pomoću rastaljenog dodatnog metala ili slitine (lema) nižeg tališta (za razliku od zavarivanja, osnovni metal se ne tali). Postoje dvije vrste lemljenja – meko i tvrdo (s talištem lema nižim odnosno višim od 450°C).

¹⁰ Moguće je da su kontaktne površine radi boljeg prijanjanja prvo kositrene, a tek nakon toga lemljene, no tu pretpostavku je potrebno potvrditi dodatnim analizama.



Slika 10
Fig. 10



Slika 11 – Raspored vidljivog lema na obrubnim trakama
Fig. 11 – Disposition of visible solder on edge reinforcements

Ušice za remen na obrazinama (slika 12) i obrubne trake na čeonom i vratnom štitniku također su zalemljene. Pregledom radiograma može se pretpostaviti da se lem rasprostire cijelom dužinom unutar trake, uz dodatna pojačanja na četiri mjesta s vanjske strane koja se mogu vidjeti s donje strane štitnika. Zanimljivo je da su ušice mogle biti aplicirane zakivanjem, i to pomoću ukrasnih zakovica koje se ionako nalaze u neposrednoj blizini, no majstor se ipak odlučio za lemljenje.

Izvorni popravci lemljenjem

Na rubu desne obrazine na dva mjesta vidljiva su oštećenja koja su popunjena lemom (slika 12) kao i na zatiljnom štitniku (slika 13) U ovom primjeru riječ je o jednostavnim izvornim popravcima oštećenja nastalih vjerojatno već tijekom izrade kacige, i to prigodom iskucavanja ukrasa.

Osnovne informacije o sastavu lema

Nakon provedenih elementarnih analiza (vidi tablicu 1 i slike 16 i 16a) ustanovljeno je da je riječ o slitini kositra i olova uz veći postotak kositra u odnosu na olovo.¹¹ Dobivene vrijednosti s više od 55% kositra upućuju na zaključak da je majstor koji je izradio kacigu bio svjestan prednosti navedenog omjera slitine kositra i olova koji se približava tzv. eutektičkom sustavu¹² (63%Sn / 37%Pb) s najnižom točkom taljenja od 183°C. Iako je teško preciznije govoriti o izvornoj radnoj temperaturi lema, ona je vjerojatno iznosila oko 200°C ili malo niže. Navedeni omjer podrazumijeva i kvalitetniji i čistiji spoj. Veći postotak kositra također znači i veću otpornost prema koroziji zahvaljujući stvaranju pasivizirajućeg sloja kositrenog oksida na površini. U načelu, što je tanji sloj lema, to je čvršći spoj (do određene granice, naravno).

11 Pojednostavljeno, tijekom procesa lemljenja, kositar iz slitine (suprotno olovu) reagira s osnovnim metalom, u ovom slučaju broncom, stvarajući tanki međusloj slitine kositra i bronce što je presudno za kvalitetan spoj.

12 Eutektik je čvrsta otopina sastavljena od dviju ili više tvari koja ima niže talište od svake čiste komponente ili bilo koje njihove smjese.



Slika 12 – *Izvorni popravci lemljenjem*
Fig. 12 – Original soldered repairs



Slika 13 – *Emajl*
Fig. 13 – Enamel

Emajl

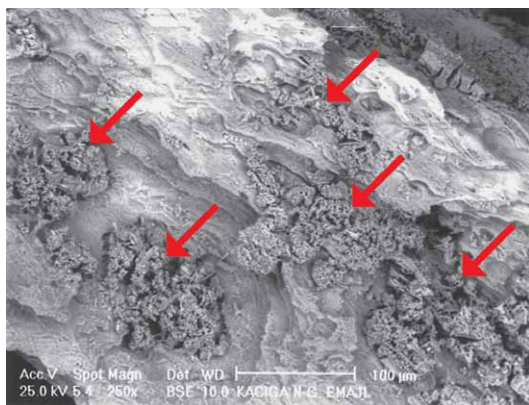
Ukrasne zakovice bile su izvorno ispunjene crvenim emajlom koji je dobro sačuvan samo na jednoj zakovici, što nije čudno ako se u obzir uzmu okolnosti nalaza, odnosno abrazivni efekt različitih granulata šljunka u vodi. Provedena PIXE analiza potvrdila je pretpostavku da je riječ o karakterističnom keltskom crvenom emajlu, odnosno neprozirnom crvenom staklu (osnovnog sastava $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CaO}$ s primjesama aluminija, kalija, željeza i magnezija)¹³ s visokim sadržajem olova koje je obojeno kristalima bakrenog oksida (Cu_2O). Mangan je sadržan u sličnim koncentracijama na većini analiziranih točaka te se vjerojatno može smatrati onečišćenjem iz okoline iako se tragovi mangana mogu naći i u sirovinama za izradu stakla (pje-sak i soda-pepeo). Manji fragment emajla snimljen je pomoću elektronskog mikroskopa (SEM). Na slici 15 (uvećano 260X) vidi se amorfnu strukturu stakla s inkluzijama bakrenog oksida (označeno crvenim strelicama). Na slici 15a prikazana je kristalna dendritna struktura bakrenog oksida uvećana 500X. U pravilu, intenzitet boje ovisi o ravnomjermom rasporedu kristala kuprita u staklenoj matrici, a oni su ujedno i uzrok neprozirnosti stakla, jer raspršuju svjetlo. Uloga olova u staklu je višestruka. Ponajprije smanjuje površinsku napetost kontaktne površine, pa stoga emajl lakše prianja za metal, a također smanjuje i viskozitet stakla što ga čini mekšim i lakšim za obradu. Inače, poznato je da olovno staklo ima veći indeks loma svjetlosti što rezultira njegovim većim sjajem.



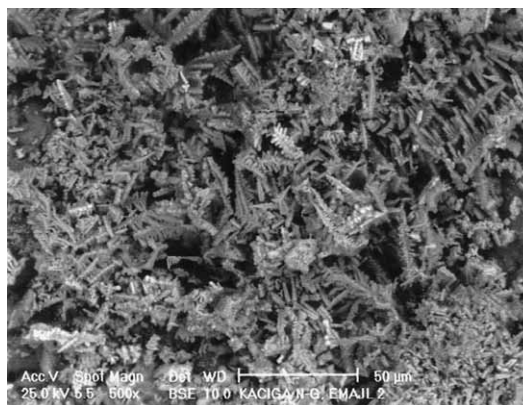
Slika 14 – *Ukrasna zakovica sa ostacima crvenog emajla*
Fig. 14 – Decorative rivet with red enamel

¹³ Zbog ograničenja analitičke metode, elementi lakši od aluminija (u ovom slučaju natrij i magnezij) nisu detektirani, no prema već provedenim i objavljenim analizama keltskog crvenog emajla (vidi: N. BRUN – M. PERNOT,

Archaeometry 34 (2), 1992: 235–252. i V. Challet, *Fol-Arch*, 43/1994: 102–108), sa sigurnošću se može govoriti o njihovom udjelu.



Slika 15 – SEM fotografija strukture emajla
Fig. 15 – SEM photograph of enamel structure



Slika 15a – SEM fotografija strukture kuprita
Fig. 15a – SEM photograph of cuprous oxide

Fazna analiza korozivskih naslaga iznad izvorne površine

Tijekom istražnog čišćenja uzeta su dva uzorka korozivskih naslaga da bi se ustanovio mineralni sastav slojeva iznad izvorne površine. Jedan uzorak uzet je sa željezne kalote, a drugi s brončanog zatiljnog štitnika. Za utvrđivanje sastava korištena je rendgenska difrakcijska analiza (XRD).¹⁴ Rezultati provedene analize oba uzorka pokazuju visok sadržaj kvarca (SiO_2) i kalcita (CaCO_3) s tragovima dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) koji potječu od inkluzija različitih granulacija šljunka unutar vanjskog korozivskog sloja (slika 16).

Osim kvarca i kalcita ustanovljen je udio sljedećih produkata korozije:

- *željezna kalota* – getit, $\text{FeO}(\text{OH})$, -crnosmeđe boje, ankerit $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$, blijedo-žutosmeđe boje i siderit, FeCO_3 , žutosmeđe boje
- *brončani zatiljni štitičnik* – kuprit, Cu_2O i bornit Cu_5FeS_4 , crvenosmeđe boje, roxbyit, Cu_7S_4 i djurleit, $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, crne boje, mushistonit, $\text{CuSn}(\text{OH})_6$, zelene boje, te halkopirit (CuFeS_2) zlatnožute boje.

Primjer difraktograma s pripadajućim rezultatima vanjskog korozivskog sloja željezne kalote prikazan je na slici 17 i 17a i u tablici 1.

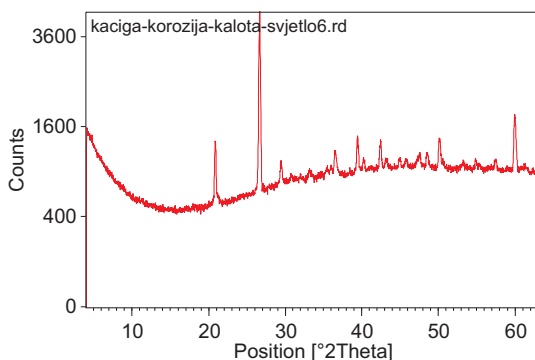
Navedeni korozivski produkti (oksidi, odnosno hidroksidi, karbonati i sulfidi) uobičajeni su na arheološkim predmetima od željeza i bakrenih slitina. Znatno udio bakrenih sulfida upućuje na



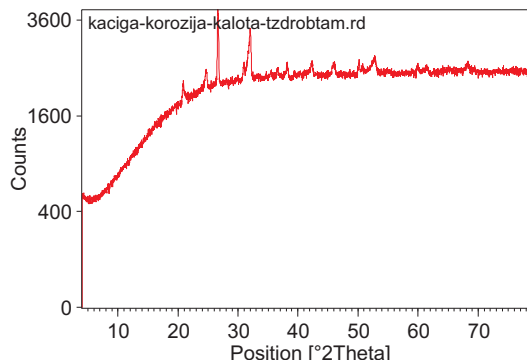
Slika 16 – SEM fotografija presjeka vanjskog korozivskog sloja

Fig. 16 – Cross section SEM photograph of outer corrosion layer

¹⁴ Analizu korozivskih produkata proveo je dr.sc.Darko Tibljaš na Mineraloškom zavodu PMF-a, na čemu mu ovim putem zahvaljujem.



Slika 17 – Difraktogram površine kalote
Fig. 17 – x-ray diffractogram of the dome surface



Slika 17a – Difraktogram nakon usitnjavanja uzorka
Fig 17a – x-ray diffractogram after sample grinding

moću mikrobiološku koroziju uzrokovanu bilo sumpor-oksidirajućim (*Ferrobacillus ferrooxidans*) bilo sumpor-reducirajućim bakterijama (*Sporovibrio desulphuricans*, *Desulphovibrio desulphuricans*) koje se često nalaze u slatkoj i slanoj vodi te u močvarnim područjima, gdje zbog propadanja organskog materijala (pri čemu se troši kisik), nastaju anaerobni uvjeti.

Tablica 1 – Rezultati XRD analize za vanjski korozijski sloj željezne kalote

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
20.8506	4.26042	23.29	kvarc, goethite	20.8528	4.25998	18.35	kvarc
26.6416	3.34604	100.00	kvarc	24.6458	3.61229	24.32	siderit
29.3922	3.03887	8.67	kalцит	26.5980	3.35142	100.00	kvarc
30.8131	2.90190	2.35	ankerit	30.9198	2.89212	19.58	ankerit
33.2800	2.69222	2.35	goethit	32.0032	2.79665	70.86	siderit
36.5269	2.46002	9.54	kvarc; goethit	36.5248	2.46016	10.43	kvarc
39.4714	2.28303	15.60	kvarc; kalцит	38.2631	2.35230	17.10	siderit
40.2077	2.24290	5.08	kvarc	42.3762	2.13301	17.40	siderit; kvarc
42.5191	2.12617	12.22	kvarc	46.0628	1.97052	13.13	siderit; kvarc
43.2095	2.09379	4.00	kalцит	50.1720	1.81834	16.51	kvarc
44.9511	2.01663	3.36		52.8382	1.73270	22.10	siderit
45.8062	1.98096	3.34	kvarc	59.9741	1.54248	9.06	kvarc
47.5670	1.91166	5.04	kalцит	61.4834	1.50819	8.13	siderit
48.5553	1.87504	5.91	kalцит				
50.1551	1.81891	12.54	kvarc				
53.2584	1.72002	2.46	goethit				
54.9494	1.67102	3.57	kvarc				
57.4606	1.60382	3.82	kalцит				
59.9769	1.54114	24.96	kvarc				

Elementarna analiza

Za utvrđivanje osnovnog elementarnog sastava materijala od kojeg je kaciga izrađena provedene su SEM-EDS (*scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer*)¹⁵ i PIXE (*particle induced X-ray emission*)¹⁶ analiza (smještaj analiziranih točaka vidi se na slici 18 i 18a.) Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 1.



Slika 18 – Razmještaj analiziranih točaka
Fig. 18 – Disposition of the analyzed spots



Slika 18a
Fig. 18a

¹⁵ SEM-EDS analize i SEM fotografije provedene su i načinjene zahvaljujući ljubeznosti prof. Andrije Repušića. u Centru za kriminalistička vještačenja MUP-a RH s kojim laboratorij AMZ-a ima višegodišnju suradnju.

¹⁶ PIXE analizu proveo je dr.sc. Milko Jakšić na Institutu Ruđer Bošković, a dio podataka koji se odnose na tu metodu preuzeti su iz njegovog izvješća, na čemu mu ovom prilikom srdačno zahvaljujem.

Tablica 2

TOČKA BR.	Al	Si	S	Cl	Ar	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Sn	Pb	O	P
PIXE ANALIZA														
P-1	0.5	0.2	0.2	18.4	2.4		0.2	0.4	1.2	63.8	11.5	0.8		
P-2	0.6	1.0	0.4		2.1		0.3	0.1	1.7	75.6	17.4			
P2a	1.1	1.6	3.8		2.2	0.1	0.3	0.2	7.8	64.0	17.6			
P-3	0.9	0.9		7.2	1.8		3.1	0.1	0.7	71.7	11.7			
P-4	1.0	0.8	0.4	0.2	2.5	0.2			0.5	84.5	9.8	0.8		
P-5	0.7	0.3	0.3	3.8	2.4			0.4	3.0	1.0	57.0	31.0		
P-6	0.6	0.3	0.3	0.3	2.0				0.3	83.5	11.3	0.5		
P-7	1.6	1.6	1.1		2.0	0.3	0.2	0.2	1.6	76.4	14.6	0.5		
P-8	3.2	0.7	1.4	0.3	2.0	0.2		0.3	1.9	70.4	18.8			
P-9	1.2	1.2	1.6	0.2	3.8		6.3	0.8	84					
P-10	2.5	28		1.6	6.7	1.0	5.6	0.1	5.3	12.2	0.7	36.7		
P-11	2.7	8.4		0.5	10.3	0.4	3.5	0.2	10.5	7.9		26.7		
SEM-EDS ANALIZA														
P-12	0,94	1,95					7,78		8,34	28,05	15,66	13,98	22,64	0,65
P-13	1,07	1,96		0,3				1,5	8,24	3,11	33,99	29,23	19,52	1,09

Napomene u vezi s rezultatima analize:

S obzirom na dobru očuvanost brončanih elemenata kacige, analizirane točke nije bilo potrebno posebno obrađivati. Jednostavno su izabrane točke na dijelovima s izvornom površinom sačuvanom uglavnom u metalnom stanju. Budući da je cilj analiza bio utvrditi osnovni materijalni sastav, dobiveni rezultati su zadovoljavajući. Ipak, treba imati na umu stanovita ograničenja primijenjenih metoda, kao i činjenicu da je riječ o površinskoj analizi koja, zbog dugotrajnih korozivskih procesa ne daje točnu sliku sastava izvornog metala. Stoga se dobiveni rezultati trebaju smatrati prvenstveno kvalitativnima (uz spomenuta ograničenja).

Navedene kvantitativne vrijednosti u tablici dobivene su fundamentalnom kvantifikacijskom metodom, bez standarda i služe za pregled relativnih omjera među elementima. Rezultati su prikazani u postocima s normalizacijom na 100% i pretpostavkom da se vide svi elementi. Granica detekcije za većinu elemenata je 0,1%.

Točke P1 do P11 analizirane su PIXE metodom u zraku tako da su vidljivi svi relevantni elementi teži od aluminija ($Z > 13$). Argon (Ar) koji je naveden u tablici, potječe iz zraka a ne iz uzorka.

Uzorci P-12 i P-13 analizirani su SEM-EDS metodom u vakuumu, tako da se vide i kisik (O) i fosfor (P),



Slika 19 – Tragovi obrade s unutarnje strane štitnika za vrat

Fig. 19 – Traces of hammering at the back of the neck-guard



Slika 20 – Fotografija restaurirane kacige

Fig. 20 – Photograph of restored helmet

elementi lakši od aluminijskog (Z=13). Postojanje kisika može se protumačiti slojem (bakrenih) oksida, dok je fosfor vjerojatno organskog porijekla.

Ukratko, iz sastava bakrene slitine može se zaključiti da je riječ o relativno čistoj bronci (sli-tini bakra i kositra) s vrlo malim udjelom olova i željeza, uglavnom ispod 1% (malo veći postotak željeza na nekim točkama rezultat je površinske analize i može se protumačiti migracijama iona željeza prema površini ili kontaminacijom sa željezne kalote). Ostali elementi (P, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn) vjerojatno pripadaju samo površinskom sloju i potječu iz okoline, kao rezultat korozivnih procesa. Promatrajući dobivene rezultate, može se uočiti da postotak kositra u odnosu na bakar varira i iznosi od 10-tak do 20-tak posto.

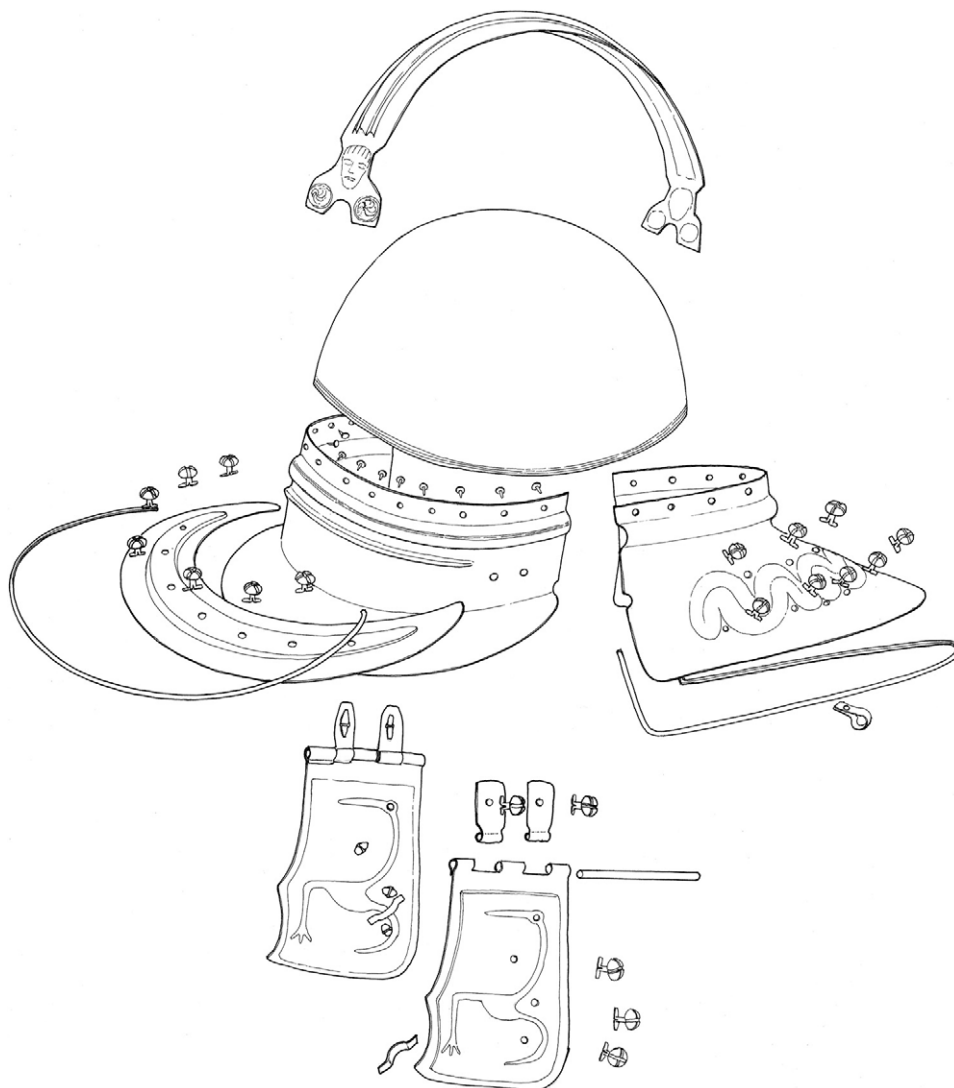
Za preciznije kvantitativne rezultate potreban je set kalibracijskih standarda koji u ovom trenutku nisu dostupni.

Zaključna razmatranja

Kaciga je sastavljena od ukupno 16 konstruktivnih elemenata izrađenih od bronce i željeza međusobno spojenih u cjelinu zakovicama ili olovno-kositrenim lemom. Razmještaj pojedinih elemenata vidljiv je na crtežu (slika 21). S unutarnje strane brončanih elemenata jasno se vide tragovi izvorne obrade koji upućuju na tehniku oblikovanja kovanjem odnosno iskucavanjem (slika 19).

Prikaz ptice na obrazinama vjerojatno je bio dodatno ukrašen emajlom ili nekim drugim umetkom u predjelu oka koji je ispao; stoga su na tome mjestu ostale samo rupe. Većina brončanih zakovica koje su bile ukrašene crvenim emajlom imale su isključivo dekorativnu funkciju, a željezne zakovice isključivo su funkcionalne i vidljive su samo s unutarnje strane.

Ukratko, način izrade i ukrašavanja kacige dokaz su izuzetnih dostignuća umjetničkog obrta kasnolatenskog perioda bilo u tehnološkom, bilo u umjetničkom smislu.



Slika 21 – Crtež izdvojenih konstruktivnih elemenata kacige¹⁷
 Fig. 21 – Drawing of the helmet showing separate constructive elements¹⁸

17 Crtež je izradila M. Galić (pod pretpostavkom da su željezne zakovice zasebni elementi, a ne sastavni dio kalote) na čemu joj srdačno zahvaljujem

18 Drawing was kindly made by Miljenka Galić (assuming that iron rivets are separate elements, not the integral part of a dome).

LITERATURA

- BRUN, N. – M. PERNOT 1992. – The Opaque Red Glass of Celtic enamels from Continental Europe. *Archaeometry*, 34/1992, 2: 235–252.
- CHALLET, V. 1994 – Analyse physico-chimique et étude stylistique de quelques ceintures émaillées du bassin des Carpates des III^eme et II^eme siècles av. J.C. *FolArch*, 43/1994.
- CRADDOCK, P.T. 1995 – *Early Metal Mining and Production*. Edinburgh, 1995.
- HEINRICH, P. 1994 – *Metall-Restaurierung, Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie*. München, 1994.
- LANG, J. – A. MIDDLETON 2005 – *Radiography of Cultural Materials*. Oxford, 2005.
- LA NIECE, S. – P. CRADDOCK 1993 – *Metal Plating and Patination, Cultural, technical & historical developments*. Oxford, 1993.
- POLLARD, M.A. 1996 – *Archaeological Chemistry*. Cambridge, 1996.
- POLLARD, M.A. 2007 – *Analytical Chemistry in Archaeology*. Cambridge, 2007.
- Science for Conservators*, vol. 1. An Introduction to Materials. London, 1992.
- TYLECOTE, R.F. 1976 – *A History of Metallurgy*. London, 1976.

RESTORATION AND INVESTIGATION PROCESS OF THE LATE
LA TÈNE PERIOD HELMET FROM NOVA GRADIŠKA

The paper presents the investigation aspects of conservation and restoration including non-destructive testing – from simple microscopic inspection to more sophisticated analytical methods. The results obtained give us an insight into basic technological information concerning the helmet, allowing a more integrated interpretation.

INTRODUCTION

In August 2003 due to the low water-level of the river Sava near Nova Gradiška, a late La Tène helmet of Novo Mesto type was accidentally discovered. This type of helmet is characteristic of the higher and wealthier class of the Celtic Taurisci tribe. It dates from a period from the middle of the 1st century B.C. till the beginning of the 1st century A.D. Only 5 Novo Mesto type helmets have been discovered of which this is the best preserved. After discovery, the helmet was temporarily placed in the City Museum in Nova Gradiška and then sent to the Archaeological Museum in Zagreb for conservation and -restoration.

CONSERVATION AND RESTORATION TREATMENT

Preliminary investigation

It was immediately apparent that the helmet was constructed of an iron dome and 15 bronze parts fixed together with rivets and/or soft solder. The bronze parts are largely preserved in metallic state but the iron parts are almost totally corroded. Surprisingly, the *paragnatidae* (cheek-guards)

are still movable. A small part of the helmet was unprofessionally cleaned before it reached the Museum, probably by the finder. Also, a few holes on the dome could be seen. The outer part of the helmet was almost completely covered with a thick layer of corrosion mixed with sand and stone, but on the inner part there was only a thin layer of corrosion and some sand. The relatively good condition of the helmet probably derived from the fresh water anaerobic conditions in which it was found.

Radiography

The aim of radiography was to reveal technological details not visible to the naked eye¹⁹. After careful inspection of radiographs it could be concluded that between the iron dome and bronze crest is a different material which absorbed more X-rays²⁰ (visible as lighter areas on radiographs). In comparison to tin-lead soldered areas, it was clear that the crest was soldered to the dome.

Investigative cleaning

Investigative cleaning under 5–35x magnification showed that the original surface on the bronze parts was preserved mostly in metallic state with only a thin layer of copper oxides unlike the original surface of the iron dome which was preserved completely in mineralized state. Traces of red enamel were discovered on a few rivets as well as traces of solder on the iron dome near the crest.

The helmet was cleaned by mechanical means under 4–20x magnification using hand tools, ultra-sonic chisel, micromotor with a variety of drills and a microabrasive machine, depending on the type of corrosion. Sand-blasting material used included powdered walnut shells (350µm), glass beads (70–110 µm) and corundum (100 µm)²¹.

Impregnation, gap filling and varnishing

Due to their metallic state, there was no need for impregnation of the bronze parts but the iron dome was impregnated with epoxy resin (Araldite 2020) which was also used as a gap-filling material with the addition of brown (umbra) and black (graphite) pigments. A larger hole on the iron dome was obviously recent damage probably done by the finder so it was decided to reconstruct it for the aesthetic reasons i.e. to achieve the full integrity of the helmet. Finally, a protective layer of composite varnish (Paraloid 72B1% + Cosmoloid 80H 3% in toluene) was applied.

Stabilization

Since the helmet is made of several materials, no efficient method of active stabilization was possible. So, the only way to protect it from further deterioration was passive stabilization i.e. environmental control (the relative humidity to be kept under 30%). Nevertheless, the object seems to be quite stable and no alterations have yet been noticed.

19 Radiographs were made by J. Barbić and M. Rastović at The Welding Institute in Zagreb

20 Radiography is based on attenuation of X-rays while passing through the material. Different materials are absorbing different amount of X-rays, which means that different amount of X-rays are reaching the film. Similar to black and white film, areas which received more X-rays are darker than those which receive less X-rays. Further-

more, absorption coefficient of X-rays for different elements depends on their atomic number i.e. atomic weight – the higher the number, the higher the absorption coefficient. Thus it's easy to distinguish different materials on radiograph, as well as their thickness and structure.

21 According to Mohs scale, walnut powder hardness is around 2,5–3, that of glass beads 6–7 and corundum 9.

Technological observations and analytical data

After revealing the original surface, on a part of the dome, a double layer of iron sheet was discovered, which implies that the dome was probably made by forging²² and overlapping of the iron sheet thus making it much stronger (fig. 6).

The bronze parts were made by forging (with or without heating) and decorated by hammering, probably using moulds²³. Traces of hammering on the back side of the neck-guard can be seen on fig. 19.

Basic joining methods

As mentioned before, constructive elements were joined by riveting and/or soldering.

Riveting

The bronze forehead and neck guards were fixed to the iron dome using iron rivets visible only from the inside. From the outside the rivets are covered with a triple ribbed ornament (fig. 7 and 8). It is not clear how the pieces were joined together. There are two possible explanations:

- either the rivets were fire-welded to the dome together with ornament before applying the bronze parts. In that case the rivets would be part of the dome, which seems more probable;
- or the ornament was fire-welded after fixing the bronze parts. That means the welding temperature should be lower than the melting point of bronze which is not probable regarding the relatively high temperature needed for welding. In that case rivets would be separate constructive elements as shown on fig. 21.

In any case more investigation is needed to determine the exact joining process.

The bronze rivets have a spread nail (fig. 12, 19, 21) and hemispherical head with a cross shaped notch originally filled with red enamel. Two bronze rivets fix the hinge to the iron shaft which holds the cheek-guards on both sides of the helmet. On the left cheek-guard, as a part of the hinge, there are two holes perhaps originally made for riveting, but later obviously not used. The craftsman probably gave up the idea. One rivet on the neck-guard holds the loop for a leather strap. Other bronze rivets have only a decorative role. Altogether there are 35 bronze and 22 iron rivets.

*Soldering*²⁴

Some constructive elements were either only soldered, or both soldered and riveted. The forehead and neck bronze guards were made separately. After riveting with iron rivets, touching points were additionally soldered (fig. 7).

The crest was fixed to the dome by soldering only, without riveting. A small amount of solder »escaped« and a sample was taken for SEM-EDS analysis (fig. 10).

Soldered areas can be seen on the radiograph (coloured yellow for better distinction)²⁵.

22 Forging is the process of mechanical metal working which affects its structure often resulting in stronger material. There are two ways of forging – cold and hot. Unlike some other metals, iron is generally forged cold.

23 More precise information on technology require metalographic analysis with destructive methods of sample preparations, which is considered not necessary at the moment.

24 Soldering is basically joining of two metals using additional metal or alloy (solder) with lower melting point. Unlike welding, the base metal is not melted. There are two types of soldering – soft and hard (with melting point below or above 450°C).

25 In order to achieve better adherence, is possible that contact surfaces were firstly tinned and then soldered, but that should be confirmed by future analysis.

The loops for the leather strap on the cheek-guards (fig. 12) and the edge reinforcements on forehead and neck guards were also soldered. According to radiograph analysis it can be presumed that solder filled in the whole length of the edge reinforcements with additional soldering at four points which can clearly be seen from the outside. It is interesting that the loops could be fixed using decorative rivets which were nearby, but the craftsman decided to solder them.

Original soldered repairs

Some cracks probably appeared even during the making of the helmet (mainly through hammering) and some were probably immediately repaired by soldering. Original repairs can be seen at three points – the neck-guard (fig. 13) and at two points on the edge of the right cheek-guard (fig. 12).

Basic information on solder composition

Analysis (table 1 and fig. 16–16a) showed that the solder was composed of tin and lead with a higher percentage of tin²⁶. The values obtained (more than 55% of tin) indicate that the craftsman was probably aware of the above mentioned alloy ratio advantage which is approaching the eutectic alloy²⁷ ratio of 63% tin and 37% lead with the lowest melting point at 183 °C. This means a clearer and stronger joint, as well as higher corrosion resistance due to formation of the passive tin oxide layer. Although we cannot talk precisely about the original working temperature, it was probably around 200 °C or somewhat lower.

Enamel

Decorative rivets were originally filled with opaque red glass which is well preserved only on one rivet. The rest is mostly lost which is not surprising regarding environmental conditions i.e. the possible abrasive effect of sand in the water. According to PIXE analysis it is a typical Celtic soda-lime-silica high lead glass coloured by crystals of cuprous oxide with the addition of aluminium, potassium, iron and magnesium.²⁸ Manganese is present in similar concentrations on most of the analysed spots and can probably be considered as contamination from the environment. However, traces of manganese can also be found in raw material for glass production (sand and soda-ash). A small fragment of enamel was photographed using a scanning electron microscope (SEM). Fig. 15 (enlarged 260X) shows amorphous glass structure with cuprous oxide inclusions (marked with red arrows), while fig. 15a (enlarged 500X) shows the crystalline dendritic structure of cuprous oxide. Typically, colour intensity depends on uniform crystal arrangement in a glass matrix. These crystals also disperse light thus making the glass opaque.

Lead has a multiple role in glass. It lowers the surface tension of contact points which facilitates the adhesion of enamel to metal. It also lowers glass viscosity thus making it softer and easier for working. In addition, it is well-known that lead glass has a higher refractive index resulting in a higher glow.

26 Basically, during the soldering process tin from the solder reacts with the base metal (in this case bronze) to form an intermetallic alloy of tin and bronze. This intermediate layer is critical for a quality bond.

27 Eutectic is a solid solution composed of two or more compounds at such proportions that the melting point is as low as possible and that all the constituents crystallize

simultaneously at this temperature from molten liquid solution.

28 Since analysis was done in air, all elements lighter than aluminium (in this case sodium and magnesium) could not be detected, but with comparison to already published analytical data on Celtic enamels (N. BRUN – M. PERNOT, *Archaeometry* 34/1992, 2: 235–252 i V. CHALLET, *FolArch* 43/1994: 102–108) their presence is quite certain.

Phase analysis of corrosion layers above the original surface

During investigative cleaning two samples of corrosion layers were taken for X-ray diffraction phase analysis (XRD)²⁹ to identify the mineralogical composition of layers above the original surface – one from the iron dome and the other from the bronze neck-guard. The results obtained from both samples show a high percentage of quartz (SiO₂) and calcite (CaCO₃) with traces of dolomite (CaMg(CO₃)₂) which come from different gravel inclusions (fig. 16).

Beside quartz, calcite and dolomite the following corrosion products were detected:

- **iron dome** – brown-black goethite $FeO(OH)$, yellow-brown ankerite $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ and siderite $FeCO_3$
- **bronze neck-guard** – red-brown cuprite Cu_2O and bornite Cu_5FeS_4 , black roxbyite Cu_7S_4 and djurleite, $Cu_{31}S_{16}$, golden-yellow chalcopyrite $CuFeS_2$ and green mushistonite $CuSn(OH)_6$

X-ray diffractogram example of the iron dome outer corrosion layer, together with related results can be seen on fig. 17 and 17a and table 1.

Listed corrosion products (oxides, carbonates, sulphides) are common on archaeological iron and bronze objects. The considerable presence of copper sulphides indicates possible microbiological corrosion caused either by sulphur-oxidizing (such as *ferrobacillus ferrooxidans*) or by sulphate-reducing bacteria (*Sporovibrio desulphuricans* and *Desulphovibrio desulphuricans*) commonly found both in fresh and sea water as well as waterlogged soil where decaying organic material consumes oxygen and creates localized anaerobic environment.

Elemental analysis

To determine the basic elemental composition of the material, SEM-EDS (scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer)³⁰ and PIXE (particle induced X-ray emission)³¹ analysis was made (analysed spots can be seen on fig. 18 and 18a). Results obtained are given in table 2.

Annotations regarding analysis results

Since the bronze parts of the helmet are relatively well preserved, there was no need for additional preparation of analysed spots which were already almost completely in metallic state. However, it should be emphasized that only the surface was analysed, thus results should be considered primarily as qualitative with certain limitations of methods as mentioned below. Quantitative values listed in table 2 were obtained using a quantification method, without calibration standards, by normalization at 100% assuming that all elements are detected.

Points P1–P11 were analyzed by PIXE method in the air, so all relevant elements heavier than aluminium could be detected ($Z > 13$). Argon (Ar) comes from the air, not from the sample. Detection limit for most of the elements is 0,1%.

Points P12 and P13 were analysed with SEM-EDS method in vacuum, so the elements lighter than aluminium ($Z = 13$) could also be detected. In this case oxygen comes from the corrosion products (oxides) while phosphorus is probably of organic origin.

²⁹ XRD analysis was carried out by Darko Tibljaš at Faculty of Science, Institute of Mineralogy and Petrology in Zagreb

³⁰ SEM-EDS analysis and SEM photographs were made in Forensic Science Centre »Ivan Vučetić« in Zagreb by Andrija Repušić

³¹ PIXE analysis was made at Ruđer Bošković Institute by Milko Jakšić. Some information regarding PIXE analysis method comes from his report.

Basically, it can be concluded that the copper alloy consists of two main elements – copper (Cu) and tin (Sn) with only traces of lead (Pb) and iron (Fe), generally below 1% (somewhat higher iron percentage on some analysed spots could be explained by iron ion migration, primarily from the iron dome). As such it can be considered as quite pure bronze with a tin percentage ranging from 10–20%. Other elements (Al, Si, Cl, K, Ca, Mn) can be considered as surface impurities which probably originate from the environment as a result of corrosion processes. More precise quantification data require a set of calibration standards which are not available at the moment.

CONCLUSION

The helmet is constructed of 16 constructive elements made of bronze and iron joined together by rivets and tin-lead solder. The disposition of each element can be seen on fig. 21 assuming that iron rivets are separate elements. Most of the 35 bronze enamelled rivets only have a decorative role unlike the 22 iron ones which are solely functional and can only be seen from the inside of the helmet. Basic techniques used include forging (with and without heat), hammering (with and without moulds), riveting, soldering, fire-welding, enamelling, cutting and polishing. The eyes of the bird-shaped ornaments on the cheek-guards were probably made of enamel or some other inlay which fell out, so only holes are left.

Briefly, the means of manufacture as well as decoration of the helmet indicate the extraordinary achievements of the late La Tène period art and craft in both technological and artistic sense.

Rukopis primljen: 11.X.2007.
Rukopis prihvaćen: 28.X.2007.