

Avtorica: Nataša Nemeček

Vsebina

1. Uvod
2. Naravoslovne preiskave
3. Površinski oksidi in mehanizmi propadanja
4. Konservatorsko-restavratorski posegi
5. Preventivno konserviranje
6. Varnost pri delu
7. Literatura

»Numizmatika proučuje denar in denarništvo v vseh zgodovinskih obdobjih. Izsledki numizmatike pogosto pomembno dopolnjujejo zgodovinska proučevanja, zato je ena od važnih pomožnih zgodovinskih ved predvsem za čas antike. Novec, ki je predmet numizmatičnega študija, je namreč za marsikatero antično časovno obdobje primaren in marsikdaj tudi edini zgodovinski vir.«¹

1. Uvod

Numizmatika je izrazito multidisciplinarno področje, s katerim se prvenstveno ukvarjajo arheologi in tudi zgodovinarji ter umetnostni zgodovinarji. Prav tako so novci predmet številnih arheometalurških študij.

Znanstveno raziskovanje novcev zlasti iz arheološkega konteksta si težko predstavljamo brez konservatorjev-restavratorjev, ki ponovno odkrivajo zakrite informacije in ohranjajo numizmatično gradivo za prihodnje generacije. Ker je numizmatika izjemno raznoliko področje, se z njo ukvarjajo konservatorji-restavratorji za arheološko in kulturnozgodovinsko kovino, papir in mešane materiale. Zaradi kompleksnosti gradiva se bomo v

tem prispevku osredotočili zgolj na kovinske predmete. Po ogroženosti izstopa predvsem numizmatično gradivo arheološkega porekla. Pri konserviranju-restavriranju tega gradiva je zelo pomemben element plemenita patina – korozijska plast, ki je nastajala zelo počasi in v kateri je ohranjena originalna površina. Prav tako so v njej ohranjene drobne poškodbe, ki so nastale pri izdelavi ter v času rabe in med zakopom predmeta. Te informacije so ključne za prepoznavo in natančno časovno in prostorsko določitev novcev. Med gradivom arheološkega porekla prevladujejo novci, izdelani iz bakrovih zlitin – predvsem iz brona, redkeje iz medenine, manj je tudi srebrnih in zlatih predmetov. Področje, ki ima svoje posebnosti, je tudi konserviranje-restavriranje novcev iz mlajših zgodovinskih obdobj, ki so pogosto izdelani iz sodobnih zlitin. Pri tem gradivu so poškodbe najpogosteje posledica atmosferske korozije, nepravilnega hranjenja in rokovanja.

Numizmatika je kovinski mikrokozmos, ki od konservatorja-restavratorja zahteva znanstveni pristop, dobre ročne spretnosti, pa tudi umetniško in zgodovinsko senzibilnost.²

1 Kos, 1982, str. 235.

2 Lykiardopoulou, 1997, str. 7–8.

2. Naravoslovne preiskave

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

Z metodo rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF) in z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE) lahko neinvazivno določimo sestavo predmetov. Pomanjkljivost metode XRF se pokaže v primerih, ko je novce prekrit s korozijskimi produkti. Takrat težko kvantitativno določimo sestavo zlitine oz. kovinskega jedra, saj zaradi majhne energije rentgenski žarki ne prodrejo dovolj globoko (torej namesto jedra analiziramo korozijsko plast, kar zadostuje le za kvalitativno določitev sestave). V primerih, ki to dopuščajo, korozijo odstranimo do kovinskega jedra in nato izvedemo meritve. Z metodo XRF v Narodnem

muzeju Slovenije sistematično analiziramo novce iz različnih obdobj. Novci iz rimskega obdobja so večinoma izdelani iz brona, zlata, srebra oz. s prevlekami iz srebra. Pogosto XRF rezultate kombinirajo z drugimi tehnikami, kot je npr. SEM-EDS. Sicer pa so za ugotavljanje tehnologije izdelave najprimernejše metalografske preiskave, s katerimi preiskujemo kemijsko in atomsko mikrostrukturo zlitin, prostorsko porazdelitev posameznih elementov in faze. Pomanjkljivost teh preiskav je invazivnost – zanje potrebujemo vzorec, kar je pri majhnih in/ali dragocenih predmetih lahko velika težava.

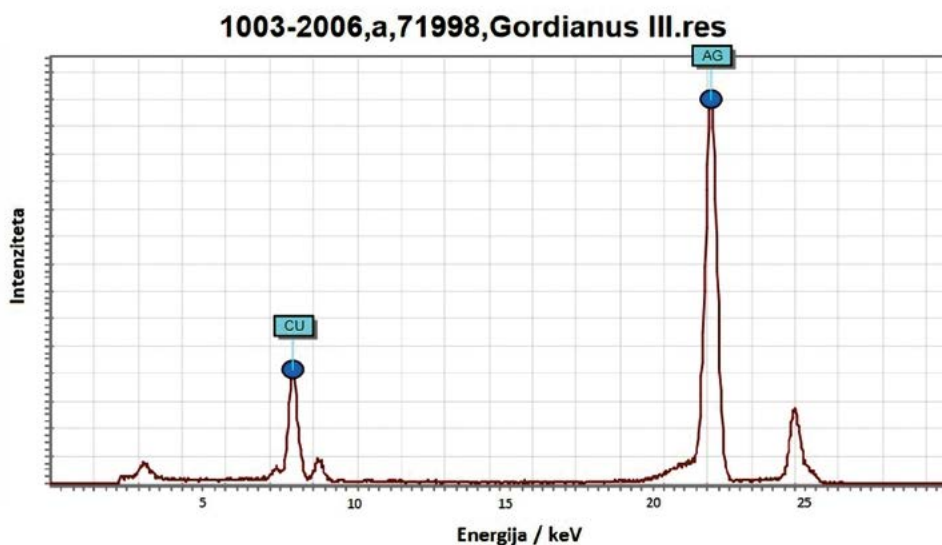
Za analizo korozijskih produktov sta primerni optična mikroskopija (OM) in elektronski mikroskop z EDS mikroanalizatorjem (SEM-EDS) ter rentgenska difrakcija (XRD), v novejšem času pa tudi ramanska spektroskopija.

3. Površinski oksidi in mehanizmi propadanja

Površinski oksidi in mehanizmi propadanja so odvisni od tega, ali gre za novce arheološkega porekla ali novce iz mlajših

zgodovinskih obdobj. Nastanek korozije je elektrokemijski proces, pri katerem kovina ali kovinska zlitina reagira z okoljem, ki jo obdaja med pokopom, pri čemer se tvorijo korozijski produkti, podobni spojinam iz rude, iz katere je bila kovina pridobljena. To je posledica kemijske nestabilnosti čistih kovin oz. njihovih teženj, da se vrnejo v prvotno stanje. Kateri korozijski produkti se bodo oblikovali na površini, je odvisno tudi od sestave kovine in notranjih napetosti. Korozija sčasoma zakrije originalno površino do nerazpoznavnosti, zato novca ni več mogoče numizmatično opredeliti.

Pri novcih iz mlajših zgodovinskih obdobj na propadanje vpliva predvsem atmosferska korozija, ki je prav tako elektrokemijski proces in poteka ob prisotnosti elektrolita. Pri tem ima pomembno vlogo relativna zračna vlažnost (RH). H koroziji prispevajo še onesnaževala v zraku, predvsem vodikov sulfid (H_2S) in karbonil sulfid (OCS). Srebrni novci potemniijo, manj plemenite kovine v zlitini začnejo korodirati in prodirajo na površino.



Sliki 1 in 2: Rezultati rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF) na rimskem novcu: 60,1 % Ag in 39,9 % Cu (Foto: Nataša Nemeček, XRF analize: Zoran Milič, hrani: Narodni muzej Slovenije)

3.1. Mehanizmi propadanja novcev iz arheološkega konteksta

ZLATO

Zlato (lat. *aurum*, z oznako Au) poleg paladija, platine in srebra uvrščamo med plemenite kovine. Je ena najpomembnejših in najstarejših kovin za izdelavo novcev. Ker je čisto zlato mehko in neprimerno za kovanje novcev, so mu dodajali druge kovine. Zaradi njegovih lastnosti oz. plemenitosti še vedno velja prepričanje, da zlato ne korodira, a to velja za čisto zlato, za njegove zlitine pa ne. Zlatu so namreč dodajali baker in srebro v različnih koncentracijah. Korozija zlatnikov v zemlji je posledica velikih razlik med elektrokemijskim potencialom zlata, srebra in bakra. Stopnja korozije je v veliki meri odvisna tudi od koncentracije zlata v zlitini. Zlatniki, ki vsebujejo 75 % zlata, so proti koroziji bolj odporni od tistih, ki vsebujejo manjše koncentracije zlata. V zemlji, okuženi s kloridnimi ioni, poleg preoblikovanja bakra v bakrov oksid – kuprit (Cu_2O) v procesu dekuprifikacije nastane še medkristalna korozija ne samo na

mejah posameznih zrn, ampak tudi v zrnih samih. Taki zlatniki so zato izjemno krhki. Sicer pa za zlatnike ni značilna korozija v plasteh, ki je običajno prisotna na novcih iz bakrovih zlitin.³

SREBRO

Tudi srebro (lat. *argentum*, z oznako Ag) uvrščamo med plemenite kovine. V rimskem obdobju so bili srebrniki izdelani iz binarne zlitine srebra in bakra (t. i. srebrniki billon). Z dodatkom bakra so srebru, ki je v osnovi mehka kovina, povečali trdoto in obstojnost. Ker je baker manj žlahten, korodira hitreje od srebra. Tako se na površini ustvari debela plast zelenih korozijskih produktov bakra – bolj ali manj so to karbonati, predvsem malahit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), pod katerim

je tanka plast kuprita (Cu_2O), ki se običajno dobro oprijema originalne površine. Pogosto so ti srebrniki zelo krhki, kar je posledica medkristalne korozije zaradi segregacije bakra na mejah kristalnih zrn. Na srebrnikih se pojavlja tudi selektivna korozija, pri kateri se baker odtaplja iz zlitine, koncentracija srebra na površini pa se poveča.⁴

Specifična vrsta korozije, ki se lahko pojavi na srebrnikih, je t. i. roženo ali klorovo srebro. Korozijska plast je mešanica sivega in voščenega kerargirita oz. klorargirita (AgCl) in rjavega bromirita (AgBr) ter obarvana z rožnatim kupritom (Cu_2O) in/ali črnim bakrovim ali srebrovim sulfidom (CuS ali Ag_2S). Končni »produkt« je lahko popolna mineralizacija predmeta.⁵

3 Scott, 2002, str. 196–200.

4 El-Gohary, 2023, str. 9.

5 Milić, 2002, str. 3.



Slika 3: Zlati novci s korozijskimi produkti bakra (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Belokranjski muzej Metlika)

Slika 4: Različni korozijski produkti na srebrnih novcih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

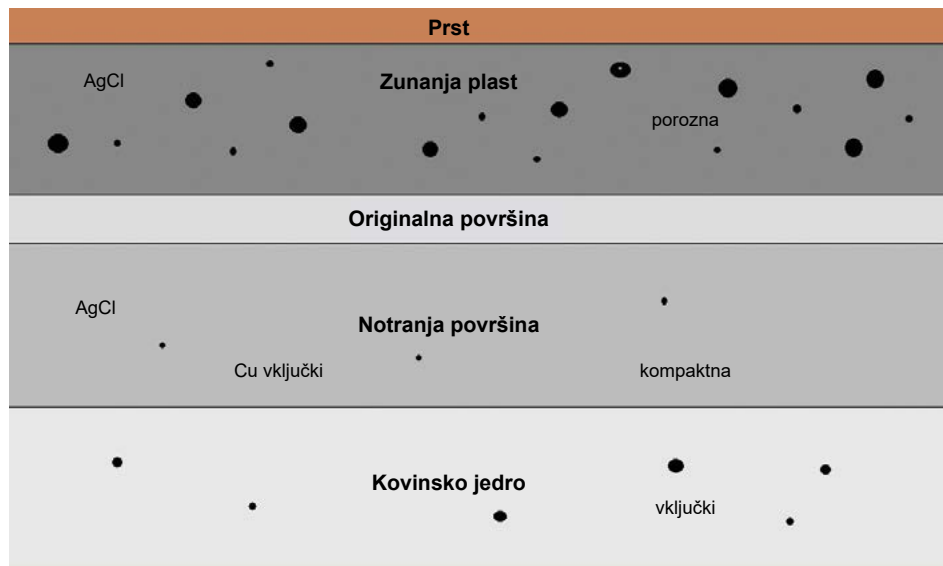


Sliki 5 in 6: Primer t. i. roženega oz. klorovega srebra na novcu (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

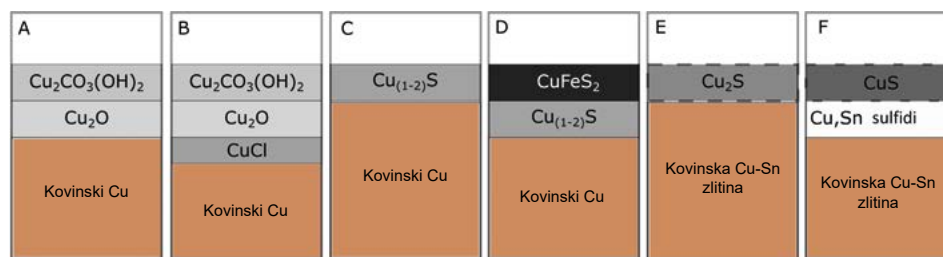
BAKROVE ZLITINE (BRON, MEDENINA)

Korozija bakra in njegovih zlitin privede do tvorbe različnih bakrovih spojin (sulfati, karbonati, kloridi). Če je korozijski proces v prsti počasen, se najprej oblikuje plast bakrovega oksida – kuprita. Ob prisotnosti CO_2 v vodi se bakrov oksid preoblikuje v bakrov(II) karbonat hidroksid – malahit. Po Robbioli je to korozija tipa I in jo imenujemo plemenita patina. Če je korozija hitra, nastaja prašna ali krastava oblika – po Robbioli korozija tipa II, ki ni cenjena (t. i. škodljiva patina).⁶ Zaradi različno hitre korozije nastajajo korozijski produkti v obliki bradavic (bradavičasta korozija), kar vodi do izgube originalne površine. Kakšno je korozijsko delovanje, je odvisno

⁶ Robbiola et al., 1998, str. 2083–2111.



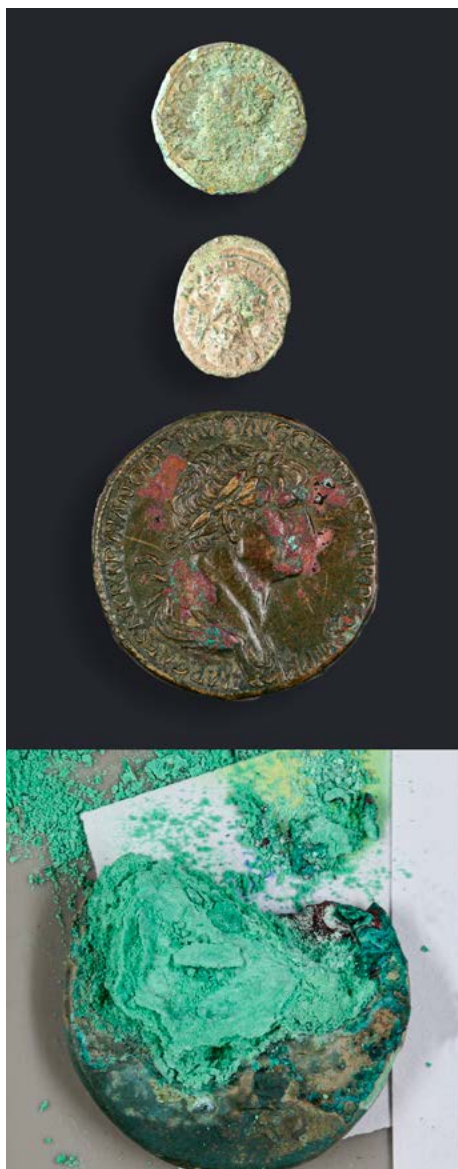
Slika 7: Shematični prikaz korozijskih plasti na klorovem srebru. Originalna površina se nahaja »v sendviču« med dvema plastema srebrovega klorida (AgCl) – med porozno in dokaj nestabilno vrhno plastjo in kompaktno spodnjo plastjo AgCl . (Povzeto po članku: Marchand, G., Guilminot, E., Lemoine, S., et al., Degradation of archaeological horn silver artefacts in burials, *Heritage science* 2, 5 (2014). Dostopno na: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/2050-7445-2-5#citeas.>)



Slika 8: Shematski pregled korozijskih plasti na bakru in bakrovih zlitinah v različnih okoljih. A: V prsti, bogati s kisikom, se najprej oblikuje plast bakrovega(I) oksida – kuprita (Cu_2O) in nato nad njo plast bakrovega(II) karbonata hidroksida – malahita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). B: V morskem okolju se med kovinskim jedrom in plastjo kuprita (Cu_2O) oblikuje plast bakrovega(I) klorida – nantokita (CuCl). C: V okolju, onesnaženem z žveplovimi spojinami, se oblikuje porozna plast bakrovih sulfidov ($\text{Cu}_{(1-2)}\text{S}$). D: Če je v okolju, onesnaženem z žveplovimi kislinami, prisoten Fe^{2+} , se nad plastjo bakrovega sulfida (CuS) ustvari plast bakrovega/železovega sulfida – halkopirita (CuFeS_2). E, F: Kompleksno korozijsko delovanje na bronastih predmetih z oksidno korozijo in nato pokopom v anaerobnem okolju, kjer se oksidni korozijski produkti preoblikujejo v bakrov(I) sulfid – halkozin (Cu_2S) ter nato še v bakrov sulfid (CuS), pod to plastjo pa je še plast Cu in Sn sulfidov. (Povzeto po članku: Huisman, H., et al, Change lost: Corrosion of Roman copper alloy coins in changing and variable burial environments, *Journal of Archaeological Science, Reports*, 47, 2023, str. 4.)

od prsti, v kateri se predmet nahaja. Peščena tla dobro prepuščajo vodo, kisik in ogljikov dioksid. Korozija se začne z nastankom rdeče plasti bakrovega(I) oksida – kuprita (Cu_2O), ki se sčasoma pretvori v črni bakrov(II) oksid – tenorit (CuO). Ob prisotnosti CO_2 (pri pH 6) nastajata zeleni bakrov(II) karbonat

hidroksid – malahit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) ali modri bakrov(II) karbonat hidroksid – azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Ob prisotnosti žveplovega dioksida nastane zeleni bakrov(II) sulfat heksahidrat – brokantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). Z bakrom že ob zelo majhnih koncentracijah reagira tudi vodikov sulfid (H_2S), pri čemer



Slika 9: Bronasti novci, prekriti z različnimi korozijskimi produkti. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)



Slika 10: Na konserviranem-restauriranem novcu se je pojavila korozija, ki je posledica kontaminacije z žveplovimi spojinami. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

nastane najprej tanka plast kuprita in nato še plast črnega bakrovega(I) sulfida – halkozina (Cu_2S , bakrov sijajnik) in modro črnega kovelina (CuS). Istočasno poteka oksidacija kositra do kositrovega(IV) oksida – kasiterita (SnO_2). Kislo okolje sčasoma raztaplja bakrove spojine, kositrov oksid pa prehaja na površino. Pri kositrovih bronih so plasti kuprita in malahita pogosto naložene druga na drugo. Prisotnost kloridnih ionov sproži t. i. bolezen brona in nastanek sivega bakrovega(I) klorida – nantokita (CuCl) in njegovih spojin, kot sta bakrov(II) klorid – paratakamit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) v obliki prašnatih svetlozelenih korozijskih produktov in svetlozeleni bakrov(II) klorid hidroksid – atakamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). V teh reakcijah nastaja zelo agresivna klorovodikova kislina (HCl), ki raztaplja kovinski baker.⁷

SVINEC

Svinec poleg bakra tvori največ korozijskih produktov, zato so številni od njih prisotni na predmetih, zakopanih v zemlji. Sprva se na površini predmetov iz svinca oblikuje plast svinčevih monoksidov – rdečega litargita in rumenega masikota ($\alpha\text{-PbO}$ in $\beta\text{-PbO}$), ki predmet ščitita pred nadaljnjo korozijo. Prisotnost kalcijevega karbonata (CaCO_3) v mokrih tleh povzroči raztapljanje oksidne plasti, na površini pa se oblikuje stabilna in kompaktna plast belih svinčevih karbonatov – svinčevega(II) karbonata – ceruzita (PbCO_3) in svinčevega(II) karbonata hidroksida – hidroceruzita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Stabilnost teh korozijskih produktov je odvisna od pH vrednosti prsti. V bazičnem okolju so predmeti iz svinca stabilni.

V kislem okolju in ob prisotnosti organskih kislin se plast karbonatov začne raztapljati, na površini pa nastane nestabilna in topna plast belih, prašnatih korozijskih produktov svinčevega(II) karbonata klorida – fosgenita ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$) – t. i. bolezen svinca.⁸



Slika 11: Različni korozijski produkti na svinčenih pečatih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

⁷ Milić, 2004, str. 3–7.

⁸ Stambolov et al., 1988, str. 9.

POSREBRENI NOVCI

Običajno so posrebrejeni novci v dokaj slabem stanju. Vzrok je v različnem elektrokemijskem potencialu obeh kovin, srebra in bakra. V primeru posrebranih bakrovih zlitin začne manj plemenita anodna kovina – baker hitreje propadati. Stopnja korozije je odvisna od številnih spremenljivk, med katerimi so kemijsko-fizikalni procesi, ki se dogajajo v kontekstu pokopa, razlike v potencialu obeh kovin, vrsta elektrolita in mikrokemijska struktura zlitine. Za te novce je v splošnem značilna korozija bakrenega jedra, ki jo opredeljujemo kot bolezen brona. Bakreno jedro se preoblikuje v kristale kuprita (Cu_2O) in v druge bakrove korozijske produkte. Ostane zgolj zunanja



Slika 12: Primer novca z bakrenim jedrom, ovitim v srebrno pločevino. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)



Slika 13: Zaradi korozijskega delovanja je posrebitev na nekaterih mestih povsem uničena. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

plast srebra s korozijskimi produkti bakra (kuprit), pridruži pa se jim še srebrov klorid – klorargirit (AgCl).⁹

3.2. Mehanizmi propadanja novcev iz mlajših zgodovinskih obdobj

ZLATO

Zlatniki, ki vsebujejo srebro in baker, so zelo občutljivi na onesnaževala v zraku, kot sta plina vodikov sulfid (H_2S) in karbonil sulfid (COS). Za pojav korozije so nevarne že majhne koncentracije. Pri tem na površini nastane plast srebrovega (Ag_2S) ali bakrovega sulfida (Cu_2S) v obliki temnih madežev. Z naravoslovnimi preiskavami zlatnikov so v Numizmatičnem kabinetu Umetnostnozgodovinskega muzeja na Dunaju ugotovili, da je korozija zlatnikov verjetno posledica površinske kontaminacije s srebrom med postopkom kovanja ali celo zaradi uporabe iste matrice za srebrnike in zlatnike. Korozijo je nato pospešilo shranjevanje v hrastovih kabinetnih omaricah, iz katerih so izhajali škodljivi plini. Korozijski produkti so zelo heterogeni. Če je korozijska plast tanjša, so madeži rdečkaste barve, če je debelejša, pa so madeži sivkaste barve.¹⁰

SREBRO

Čprav je srebro plemenita kovina, je njegova površina v primerjavi s preostalimi plemenitimi kovinami zelo reaktivna. Sprva se na površini predmetov iz srebra oblikuje neenakomerna plast srebrovega oksida (Ag_2O). Kljub zaščitni plasti oksida je površina srebra še vedno zelo reaktivna, zato se na površini predmetov zaradi izpostavljenosti žveplovim spojinam sčasoma razvije plast srebrovega sulfida –



Slika 14: Različne stopnje korozije na zlatnikih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

⁹ Ingo et al., 2006, str. 628.

¹⁰ Mayerhofer et al., 2005, str. 133–138.

akantita (Ag₂S).¹¹ Poleg srebrovega sulfida se na predmetih zaradi nepravilnega rokovanja brez uporabe rokavic pogosto pojavlja še srebrov klorid – klorargirit (AgCl). Sprva je ta plast tanka in vsebuje barve od zlate do modre in vijolične. Razlike v debelini pogosto dajejo vtis mavričnega prelivanja barv. Ko se oksidacija (angl. *tarnish*) nadaljuje, postaja površina temnejša. Končni »produkt« je črna, kompaktna plast, ki se trdno oprijema površine. Plini, kot so vodikov sulfid (H₂S), karbonil sulfid (COS) in dimetilsulfid (Me₂S), ob relativni zračni vlažnosti (RH) nad 50 % predstavljajo še posebno težavo, saj reagirajo s srebrom in bakrom pri zelo majhnih koncentracijah. Predmet iz srebra, ki je izpostavljen samo 0,1 µg H₂S na m³ zraka (1 ppb), začne oksidirati v enem letu. Te koncentracije zlahka dosežemo, če so novci shranjeni v bližini materialov, kot so les in derivati lesa, oljne ali alkidne barve, silikoni, lateks.¹²

Patina je eden izmed pomembnih elementov srebrnih novcev. Ugotovili so, da je stabilna, če so srebrniki shranjeni v temnem prostoru. Pri dolgotrajnem razstavljanju pa se stabilna patina iz srebrovega klorida (AgCl) preoblikuje v elementarno srebro, ki ima belo, matirano površino. Kloridne patine so sicer običajne v arheološkem kontekstu, manj pa so pričakovane v »kabinetnem« kontekstu. Eden izmed vzrokov za preoblikovanje patine je morebiti tudi izdelava kalupov za replike novcev, pri katerih kot ločilni sredstvi pogosto uporabljajo smukec ali kreda.¹³



Slika 15: Tudi na novcih iz bakrovih zlitin (npr. aluminijev bron in kupronikelj) iz mlajših zgodovinskih obdobj se na površini oblikujejo različni korozijski produkti. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

BAKROVE ZLITINE (ALUMINIJEV BRON, KUPRONIKELJ)

V primerjavi z drugimi bronastimi zlitinami so »zlati« aluminijevi bron (s 5–11 % Al in dodatkom mangana in niklja) cenjeni zaradi trdnosti in odpornosti proti koroziji. Imajo nizko stopnjo oksidacije pri visokih temperaturah, v atmosferskih razmerah pa se na njih redko pojavi korozija. Hkrati so zelo odporni na onesnaževala v zraku, kot so npr. žveplove spojine. Dodatek aluminija v zlitini namreč v stiku s kisikom v zraku povzroči nastanek tankega oksidnega filma (Al₂O₃), ki predmet štiti pred korozijo.

Druga zanimiva zlitina, ki so jo uporabljali za izdelavo novcev, je kupronikelj – zlitina bakra z nikljem (78 % Cu in 22 % Ni). Nikelj (lat. *niccolum*, z oznako Ni) je zelo trda in proti koroziji odporna

polplemenita kovina. V zlitinah za izdelavo novcev so ga uporabljali do konca 19. stoletja. Novci z veliko vsebnostjo niklja so magnetni, zlitine z manjšo vsebnostjo niklja pa ne. V normalnih muzejskih razmerah ostaja njegova površina svetla. Sčasoma postane temnejša zaradi tvorbe nikljevega oksida (NiO), ki nastaja ob povišani relativni zračni vlažnosti. Če je nikelj izpostavljen plinom, ki vsebujejo žveplove ali dušikove spojine, in kloridnim ionom, pa njegova površina potemni, saj se na njej oblikuje t. i. megličenje (angl. *fogging*). Na novcih, izdelanih iz zlitin bakra in niklja, se na površini pogosto pojavijo tudi zeleni korozijski produkti bakra. Ker je baker izjemno reaktiven in se hitro odziva na negativne vplive iz okolja, zlasti na žveplove spojine, se na površini zlitin bakra in niklja pojavijo črni madeži lokalne korozije.¹⁴

¹¹ Costa, 2001, str. 21–22.

¹² Watts, 2000, str. 14–16.

¹³ Thickett, 2011, str. 2.

¹⁴ *Copper Spots on Copper-Nickel Coins*. Dostopno na: <https://www.ngccoin.com/news/article/1553/copper-spots-copper-nickel-coins/> (dostop: avgust 2023). NGC je zelo priljubljena spletna stran za zasebne zbiralce, vendar pa ne pojasni, zakaj v resnici prihaja do lokalne korozije v obliki črnih madežev.

4. Konservatorsko-restavratorski posegi

Gljučna elementa pri konservatorsko-restavratorskih posegih sta ustrezna metodologija in znanstveni pristop. Priporočljivo je, da pred vsakim posegom izvedemo preiskave z rentgensko fluorescenčno spektrometrijo (XRF), s katero ugotovimo, iz kakšne zlitine je predmet izdelan. Sledi natančen pregled pod binokularnim oz. stereomikroskopom, s katerim identificiramo korozijske produkte, ali je bil novce v preteklosti že konserviran-restavriran, so na njem prisotni produkti atmosferske korozije (sulfidi, kloridi) kot posledica hranjenja v neprimernih razmerah. Vse ugotovitve dokumentiramo. Nato se odločimo, na kakšen način bomo izvedli posege. Ti so odvisni od naslednjih dejavnikov: če gre za novce iz arheološkega konteksta, zahteva to drugačno metodologijo kot pri novcu iz mlajših zgodovinskih obdobij; ali je novce močno korodiran oz. srednje ali dobro ohranjen; so na njem prisotne kovinske prevleke. Konservatorsko-restavratorski postopki vključujejo čiščenje, stabilizacijo in restavriranje, če je to potrebno.



Slika 16: Konservatorsko-restavratorski posegi potekajo pod stereomikroskopom. (Foto: arhiv OKR)

4.1. Konserviranje-restavriranje numizmatičnega gradiva po materialih

4.1.1 Novci iz arheološkega konteksta

Prvotna površina novcev iz arheološkega konteksta je zaradi korozijskih procesov skorajda nerazpoznavna. Pri odstranjevanju korozijskih produktov je glavni cilj ohranitev originalne reliefne površine z napisi, portreti in božanstvi. Pri večini kovancev arheološkega porekla korozijske plasti odstranjujemo mehansko, pri tem pa uporabljamo različna orodja, kot so skalpeli, ultrazvočna (UZ) kladivca in drobni brusni. Ker gre za izrazito majhne predmete s pomembnimi podatki za datacijo, med konservatorsko-restavratorskimi posegi uporabljamo stereomikroskop z različnimi povečavami. Zelo pomemben korak pri konserviranju novcev je tudi odstranjevanje škodljivih soli – kloridov, s čimer preprečimo nadaljnje korozijske procese.

ZLATO

Med pokopom v zemlji so zlati novci izpostavljeni vodi, ki vsebuje kisik, ogljikov dioksid in kloride. Pri tem lahko na površini nastanejo različni korozijski produkti (srebrov klorid, kuprit, nantokit, malahit), kar je odvisno od tega, ali gre za zlitino zlata in bakra, zlitino zlata in srebra ali zlitino z obema legirnima elementoma. V kolikšni meri bo novce v zemlji korodiral, pa je odvisno tudi od koncentracije zlata v zlitini. Novci z vsebnostjo zlata nad 75 % so načeloma zelo stabilni.

Mehanske metode

Za odstranjevanje trdovratnejših korozijskih produktov bakra na površini zlata je primerno UZ kladivce.

Kemijske metode

Če je novce prekrit s površinsko umazanijo (zemljo), jo odstranjujemo s tamponi in destilirano vodo, v katero dodamo kapljico neionskega detergenta. Glede na vrsto umazanije prilagajamo pH vodne raztopine. Za odstranjevanje kupritne plasti (Cu_2O) odsvetujemo uporabo EDTA, ker lahko obenem odstranimo tudi baker iz zlitine. Zato za odstranjevanje plasti kuprita priporočajo uporabo 5-% raztopine amonijevega tiosulfata ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$) v destilirani vodi. Če je potrebno utrjevanje, ga izvedemo s Paraloidom B-72 v acetonu v vakuumski pečici.

SREBRO

Pri srebru običajno uporabljamo kombinacijo mehanskih in kemijskih metod. Vprašanje patine na srebrnih novcih je nekoliko kontroverzno in tudi vir nestrinjanja med numizmatiki in konservatorji-restavratorji. Numizmatiki mavrično patino (angl. *toning*), ki se razvije skozi čas kot del oksidacijskega procesa, cenijo kot dokument časa in starosti, za konservatorje-restavratorje pa neenakomerna plast srebrovega sulfida (Ag_2S) predstavlja potencialni vir poškodb.

Mehanske metode

Najprimernejša metoda za odstranjevanje bakrovih korozijskih produktov – najpogosteje so to karbonati – je kombinacija UZ kladivca in skalpela. Z UZ kladivcem stanjšamo korozijsko plast tik nad nivojem originalne površine, korozijske produkte v reliefnih poglobitvah pa odstranjujemo s skalpelom. Za odstranjevanje površinske oksidacije so primerni tudi čopiči s steklenimi vlakni.

Kemijske metode

Kemijske metode so nepogrešljive v primerih, ko je novc v celoti prekrit s trdovratno plastjo črnega srebrovega sulfida (Ag_2S). Z njimi odstranjujemo tudi bakrove korozijske produkte. V literaturi so najpogosteje omenjene kelatorske raztopine: tiosečnina ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), amonijev hidroksid (NH_4OH) in amonijev tiosulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$). Pri uporabi tiosečnine se na novcih pogosto oblikuje temna plast. Amonijak je izredno nevaren za baker in povzroča korozijo, saj se na površini oblikuje plast bakrovega(II) hidroksida ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). Prav tako so novci po čiščenju v raztopini amonijaka pogosto zelo krhki. V Britanskem muzeju so za čiščenje srebrnih novcev uporabljali 30-% mravljinčno kislino za odstranjevanje kupritne plasti in alkalno raztopino Rochelle. Mravljinčna kislina ima vrsto nezaželenih učinkov, saj na površini lahko poveča koncentracijo srebra in hkrati raztaplja baker (t. i. dekapifikacija). Za odstranjevanje korozijskih produktov je primerna tudi kelatorska raztopina EDTA, pri čemer morajo biti pH vrednosti čim bližje nevtralnim. Za lokalno odstranjevanje korozijskih produktov lahko uporabljamo tudi različne gele, denimo agar ali Nanorestore Gel® Peggy, ki jih dodamo kelatorju.

Elektrokemijske/elektrolitske metode

Elektrokemijske/elektrolitske metode se običajno uporabljajo za zakladne najdbe, ki lahko vsebujejo več tisoč novcev. Med te metode uvrščamo tudi galvansko čiščenje, ki poteka v električno prevodni vodni raztopini (raztopina Na_2CO_3 , alkalna raztopina Rochelle), pri čemer so predmeti v kontaktu z manj plemenito kovino – običajno sta to aluminij in cink. Na predmetu se korozijski produkti reducirajo, žrtvovana anoda pa korodira oz. oksidira. Po uporabi alkalne



Slika 17: Odstranjevanje korozijskih produktov na srebrniku z UZ kladiocem (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)



Slika 18: Odstranjevanje bakrovih korozijskih produktov na srebrnikih z raztopino EDTA (Foto: Nataša Nemeček)



Slika 19: Različne faze odstranjevanja korozijskih produktov na rimskih srebrnikih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)



Sliki 20 in 21: Srebrni novci pred posegi in delno konservirani-restavrirani novci, primerni za numizmatično opredelitev. (Foto: Nataša Nemeček)



Slika 22: Odstranjevanje korozijskih produktov na bronastem novcu z UZ kladivcem (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

raztopine Rochelle se med redukcijo baker izloča na površini in novci dobijo rdečkast ton.

Cilj elektrokemijskega/elektrolitskega čiščenja je redukcija korozijskih produktov nazaj v kovinsko srebro. Žrtvovana anoda je npr. nerjavno jeklo. Postopek poteka pri napetosti 3–5 V. Pri tem se uporabljajo različni elektroliti (5–30-% mravljinčna kislina, 2–15-% raztopina NaOH, 2–5-% raztopina Na₂CO₃). Po postopku je treba predmete nevtralizirati z destilirano vodo, saj lahko drugače na površini nastanejo bele obloge. Tako kot pri galvanskem se tudi pri elektrokemijskem/elektrolitskem čiščenju baker odlaga na površino.¹⁵

BAKROVE ZLITINE

Ena izmed prevladujočih značilnosti rimskih antičnih novcev iz bakrovih zlitin (brona in redkeje iz medenine) je, da so pogosto prekriti s trdovratnimi korozijskimi produkti. Če je korozijski proces počasen, se na novcih oblikuje plemenita patina (plast bakrovega(II) karbonata hidroksida – malahita). Če je korozija hitra, pa so novci prekriti s prašnatimi in krastastimi korozijskimi produkti, ki jih opredelimo s terminom škodljiva patina.



Slika 23: Rimski novci iz bakrovih zlitin po konservatorsko-restavratskih posegih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

Mehanske metode

Za odstranjevanje korozijskih produktov na bakrovih zlitinah iz arheološkega konteksta so najprimernejše mehanske metode. Vse posege opravljamo pod stereomikroskopom. Novci so običajno prekriti z ostanki zemlje, ki vsebuje mineralne delce in organske ostanke, ki so sprijeti z različnimi korozijskimi produkti. Zemljo običajno odstranjujemo s čopiči z mehкими dlakami ali steklenimi vlakni ter z mikromotorjem in ščetko iz mehkih dlak. Sledi odstranjevanje korozijskih produktov z UZ kladivcem, ki omogoča selektivno odstranjevanje korozije, ne da bi pri tem poškodovali originalno površino oz. plast plemenite patine, ki je skrita pod korozijskimi produkti.

Pogosto je treba novce iz bakrovih zlitin pred nadaljevanjem čiščenja stabilizirati. To lahko storimo na več

načinov. Novce lahko utrdimo v 3-% raztopini BTA v etanolu ali pa ga utrdimo s 5-% raztopino Incralaca v vakuumski pečici. Tako je novce pripravljen za nadaljnjo mehansko obdelavo. Mehansko čiščenje novcev iz bakrovih zlitin je najprimernejše tudi z estetskega gledišča.

Če s primernejšimi metodami ne zmoremo odstraniti trdovratnejših korozijskih produktov, lahko izjemoma uporabimo tudi mikropeskanje s steklenimi ali plastičnimi kroglicami.

Kemijske metode

Kemijske metode imajo precej pomanjkljivosti, uporabljamo jih lahko le na dobro ohranjenih novcih.

Reakcije težko nadzorujemo, saj lahko povzročijo izgubo površinskih detajlov in organskih ostankov. Tudi estetsko so rezultati

¹⁵ Viljus in Viljus, 2013, str. 34–35.

precej slabi. Novec ima po posegih grobo površino, z vidnimi porami. Kemijske metode lahko povzročijo izgubo teže in prvotnih dimenzij predmeta. Metode z uporabo močnih kislin za odstranjevanje korozijskih produktov so bile zlasti popularne v sedemdesetih letih preteklega stoletja. Pogosto so namreč uporabljali 50-% dušikovo kislino, pri čemer je obstajala nevarnost, da se je iz zlitine izločil svinec (t. i. selektivno odtapljanje svinca). Uporabljali so tudi 10-% mravljinčno kislino, pri čemer so se iz zlitine izlužili železo, arzen in antimon.¹⁶

Kemijske metode so priporočljive takrat, ko so novci sprijeti v skupke in z njimi zmehčamo korozijo, prav tako pa so nepogrešljive pri odstranjevanju škodljivih soli – kloridov. V ta namen uporabljamo raztopino acetonnitrila (C_2H_3N) v sanitarni vodi.

SVINEC (pečati)

V preteklosti so bili predmeti iz svinca konservirani-restavrirani na različne načine. Posegi na pečatih iz svinca niso potrebni, če je predmet prekrit z enakomerno zaščitno plastjo patine (npr. plast oksidov in svinčevega(II) karbonata – ceruzita).

Mehanske metode

Svinec je izjemno mehka kovina in ima po Mohsovi lestvici trdote indeks 1,5,¹⁷ zato ga zlahka opraskamo že z nohtom. To pomeni, da imamo na voljo zelo omejen izbor primernih metod. Med mehanskimi metodami se za odstranjevanje

umazanije lahko uporabijo mehke ščetke, uporabo skalpelov pa odsvetujemo.¹⁸ Za odstranjevanje korozijskih produktov uporabljamo tudi mikropeskanje. Pri tem moramo nadzorovati količino in pritisk abraziva. Uporaba steklenih in plastičnih kroglic je pogosto preveč agresivna. Površino najmanj poškodujejo peskalna sredstva na rastlinski osnovi (npr. zmlete orehove lupine). Za odstranjevanje korozijskih produktov so preizkusili tudi čiščenje z laserjem, pri čemer pa je postopek zaradi segrevanja potekal v vodni kopeli. S to metodo so odstranili debele korozijske plasti in hkrati ohranili zaščitno plast patine.¹⁹

Kemijske metode

V preteklosti je bilo zelo priljubljeno čiščenje svinčenih predmetov z razredčeno klorovodikovo kislino (HCl), pri čemer se bazični svinčevi(II) karbonati ($PbCO_3$) in svinčevi monoksidi (α -PbO) preoblikujejo v svinčeve(II) kloride ($PbCl_2$). V raztopini amonijevega acetata ($NH_4CH_3CO_2$) se nato dodatno odstranijo še svinčev(IV) oksid (PbO_2) in ostanki monoksidov. Čeprav je odstranjevanje korozijskih produktov s to metodo učinkovito, ima klorovodikova kislina izjemno veliko pomanjkljivost: kloridnih ionov kljub večkratnemu izpiranju iz predmeta ni mogoče odstraniti.

V šestdesetih letih so za čiščenje svinčenih bul začeli uporabljati 5–10-% raztopino EDTA. Postopek je pri močno korodiranih predmetih potekal več dni s prekinitvami in

zamenjavo raztopine. Izpiranje je namesto v kisli destilirani vodi potekalo v sanitarni vodi – raztopina namreč vsebuje sulfate in karbonate, ki »pomagajo« pri tvorjenju zaščitnih plasti. Če uporabljamo destilirano vodo, mora biti prekuhana, saj na ta način iz nje odstranimo vse pline (predvsem CO_2), ki na svinec delujejo korozivno.²⁰ Metoda je bila sicer uspešna tudi pri odstranjevanju debelejših korozijskih plasti.²¹ Pomanjkljivost kemijskega čiščenja z EDTA pa je, da ne raztaplja svinčevega oksida – litargita (α -PbO). Ta se raztaplja v 10-% raztopini amonijevega acetata ($NH_4CH_3CO_2$). Čiščenje z EDTA je tako primerno samo za odstranjevanje stabilnih korozijskih produktov, ne pa tudi za aktivne korozijske produkte. Pomanjkljivost je tudi v tem, da odstranimo tudi vse detajle originalne površine, ki so »shranjeni« v korozijski plasti.²²

Elektrokemijska/elektrolitska redukcija

V primerih, ko so kemijske in zlasti mehanske metode preveč agresivne, za nekatere »bolj občutljive« predmete uporabljamo elektrokemijske/elektrolitske metode z električno napetostjo ali brez nje.²³ Prednost teh metod je, da z njimi predmete stabiliziramo in hkrati utrjujemo aktivne korozijske produkte, ki jih reduciramo nazaj v kovino. Delujejo na stiku med kovinskim jedrom in korozijskimi produkti. V nasprotju z mehanskimi in kemijskimi metodami z njimi

16 Goodburn-Brown in Jones, 1998, str. 9.

17 Dostopno na: <https://www.alansfactoryoutlet.com/hubfs/the-hardness-of-metals-a-visual-representation-of-the-mohs-scale.pdf> (dostop: julij 2023).

18 Cronyn, 2003, str. 202–210.

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

20 Selwyn, 2004, str. 119.

21 Kuhn, 1960, str. 156–161.

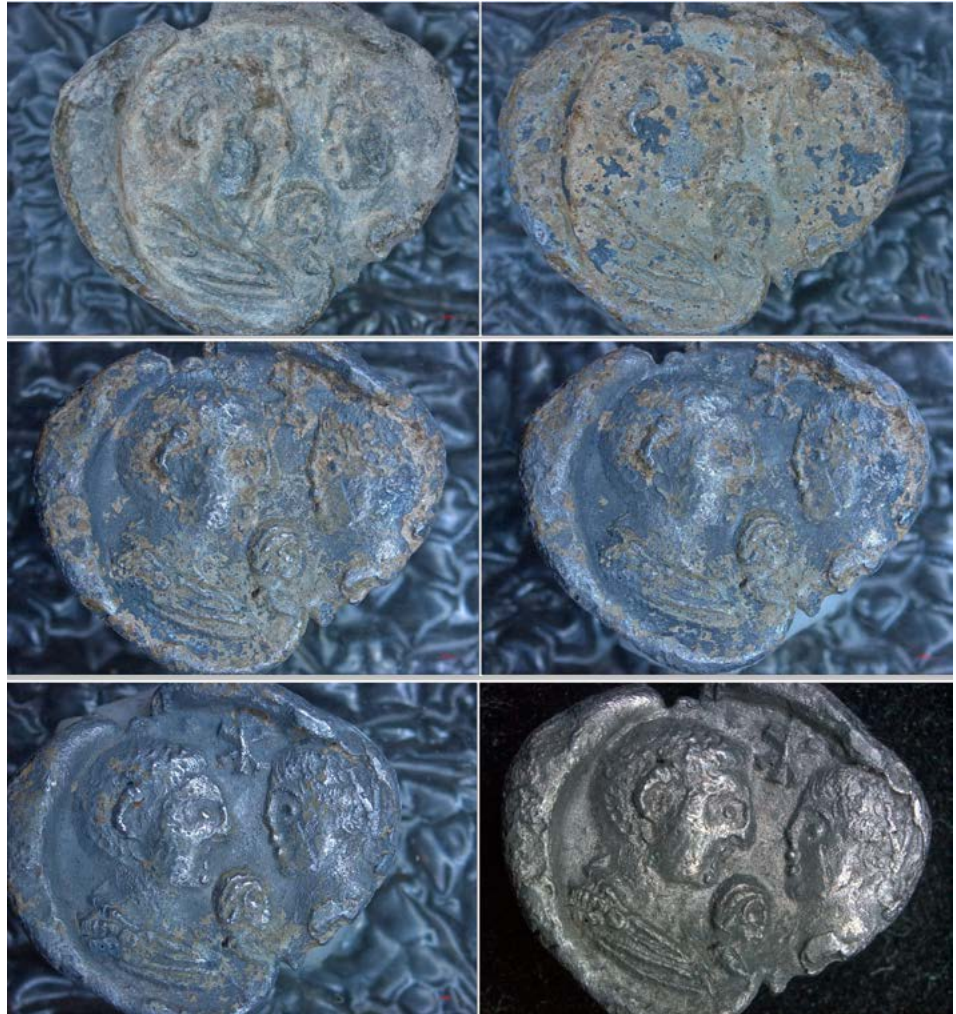
22 Costa in Urban, 2005, str. 48–62.

23 Sicer pa njihova uporaba sega že na začetek 20. stoletja. Oče modernega arheološkega konservatorstva, kemik Friedrich Ratghen, je namreč za konserviranje več kot 40.000 novcev uporabil elektrokemijsko-redukcijsko metodo norveškega inženirja Abla Kreftinga (1859–1932).



Slika 24: Utrjevalna redukcija z elektrolitskim svinčnikom Pleco (Foto: Nataša Nemeček)

ohranjamo detajle originalne površine, prisotne v korozijskih plasteh. To metodo izvajamo v primerih, ko ti produkti zakrivajo pomembne informacije oz. fine površinske detajle. V zadnjem času se je za odstranjevanje korozije na svinčnih predmetih po načelu utrjevalne elektrokemijske/elektrolitske redukcije za izjemno učinkovitega pokazal elektrolitski svinčnik Pleco. Parametri, pri katerih poteka redukcija, so določeni z metodo linearne voltametrije s pomočjo potenciostata. Določen korozijski produkt nato odstranjujemo pri tem potencialu, ne da bi s postopkom poškodovali predmet. Odstranjevanje korozije na svinčnih predmetih poteka v statičnem načinu (tj. da svinčnik dlje časa ostane na istem mestu in ga med postopkom ne premikamo), pri potencialu $-2,0\text{ V}$ in z natrijevim sulfatom (Na_2SO_4) kot elektrolitom. Po zaključku redukcije sledi večkratno izpiranje v demineralizirani vodi in sušenje najprej v etanolu in nato v acetonu.



Slika 25: Faze utrjevalne redukcije na rimskem pečatu. Tok (I) se je znatno spreminjal pri katodnem potencialu -2 V , kar je bila nastavljena vrednost na usmerniku. Vrednosti I so bile $10\text{--}42\text{ mA}$. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

POSREBRENI NOVCI

Posrebreni novci iz bakra in bakrovih zlitin niso redkost. Običajno so kovinske prevleke iz srebra izjemno tanke in slabo ohranjene. Tudi tehnologija izdelave še ni dokončno pojasnjena.

Mehanske metode

Na površini pogosto nastanejo kompleksni korozijski produkti, ki so kombinacija korozijskih produktov bakra in srebra. Bakrovi korozijski produkti so namreč trši od srebra in jih zato težko odstranimo, ne da bi poškodovali mehko in tanko plast

posrebitve, zato je v takih primerih nujna kombinacija kemijskih in mehanskih metod.

Kemijske metode

Za odstranjevanje korozijskih produktov na posrebrnih novcih so se za zelo uporabne izkazali odstranljivi geli, kot je npr. agar na osnovi polisaharidov, ki jim dodamo do največ 5% kelatorja EDTA. Pri tem pazimo, da je pH blizu nevtralnim vrednostim. Če so koncentracije višje od 5% , lahko povzročimo modifikacijo korozijskih produktov pod nivojem originalne površine.²⁴

²⁴ Giraud et al., 2021, str. 73–83.



Slika 26: Odstranjevanje korozijskih produktov na posrebrenih novcih poteka s kombinacijo kemijskih in mehanskih metod. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

4.1.2 Novci iz mlajših zgodovinskih obdobj

Na propadanje novcev iz mlajših zgodovinskih obdobj vpliva predvsem atmosferska korozija. H koroziji prispevajo še onesnaževala v zraku, predvsem vodikov sulfid (H_2S) in karbonil sulfid (OCS). Srebrni novci potemniijo, manj plemenite kovine v zlitini začnejo korodirati in prodirajo na površino.

ZLATO

Posebno pozornost zahtevajo visoko polirani novci, ki imajo kot zrcalo gladko ozadje. Ta tip novcev je za posege izjemno težaven, saj lahko gladko in sijajočo površino hitro uničimo z uporabo neprimernih sredstev.

Mehanske metode

V literaturi za odstranjevanje trdovratnejše umazanije in obenem poliranje pogosto priporočajo mehansko čiščenje s sodo bikarbono ($NaHCO_3$).

Kemijske metode

Če je novce prekrit s površinsko umazanijo, jo odstranjujemo s tamponi in destilirano vodo, v katero dodamo kapljico neionskega detergenta, pH vodne raztopine pa prilagajamo glede na vrsto umazanije. Za odstranjevanje površinske umazanije pri visoko poliranih novcih uporabljamo različna topila, kot sta etanol in izopropanol. Prav tako lahko za odstranjevanje korozijskih produktov uporabljamo različne



Slika 27: Zlatniki pred konservatorsko-restavratorskimi posegi in po njih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

gele, denimo agar ali Nanorestore Gel® Peggy, ki jih dodamo kelatorju ali topilu.

SREBRO

Na srebrnikih je patina, tj. tanka plast stabilnih korozijskih produktov, med zbiralci in kustosi zelo cenjena. To srebrnike razlikuje od drugih predmetov iz srebra, pri katerih »patina« ni zaželena. O tem, ali bomo korozijo (angl. *tarnish*) odstranili ali ne, se dogovorimo s pristojnim kustosom. Podobna situacija je z lakiranjem novcev.

Mehanske metode

Če je novc rahlo oksidiran (angl. *tarnish*), lahko oksidirano plast odstranimo s krpico za srebro. Med mehanske metode sodi tudi poliranje, ki je nekoliko kontroverzna metoda. Po uporabi kemijskih sredstev je namreč površina predmeta matirana in zahteva poliranje, s katerim predmetu povrnemo sijaj. Pred poliranjem srebrnih predmetov se moramo zavedati, da z vsakokratnim odstranjevanjem oksidiranih plasti odstranjujemo tudi del originalne površine. Tako pri predmetih, ki so v celoti izdelani iz srebra, s pogostim poliranjem predvsem tvegamo izgubo površinskih značilnosti. Pri poliranju zato najprej uporabimo manj abrazivna sredstva, kot je npr. pasta iz kalcijevega karbonata (CaCO_3) z velikostjo delcev od 1,2–1,4 mikrona, ali peno za srebro.²⁵ Ko se tampon obarva črno, ga zamenjamo z novim. Slabost polirnih past je, da jih težko odstranimo iz reliefnih poglobitev. Za njihovo odstranjevanje uporabljamo destilirano vodo z dodatkom etanola.²⁶

Kemijske metode

Kemijske metode so nepogrešljive takrat, ko so predmeti v celoti prekrti s trdovratno plastjo črnega



Slika 28: Novc iz aluminijevega bronca pred konservatorsko-restavratorskimi posegi in po njih (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)



Slika 29: Primer razlomljenega novca, shranjenega v plastični škatlici. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

srebrovega sulfida (Ag_2S). Če gre za kakovostno srebro, lahko predmet za krajši čas potopimo v kelator EDTA in tako odstranimo korozijske produkte. Za odstranjevanje korozijskih produktov lahko uporabljamo tudi različne gele, denimo agar ali Nanorestore Gel® Peggy, ki jih dodamo kelatorju.

BAKROVE ZLITINE (ALUMINIJEV BRON, KUPRONIKELJ)

Po lokalnem odstranjevanju bakrovih korozijskih produktov z mehanskimi in kemijskimi metodami na novcih iz

aluminijevega bronca ali kuproniklja običajno ostanejo izpostavljeni matirani madeži, ki so zelo moteči. V takih primerih ni mogoče ohraniti tonirane/patinirane površine, zato novc očistimo do kovinske površine.

4.2. Restavriranje

Kar se tiče novcev, zelo težko govorimo o restavriranju, saj jih ne dopolnjujemo. K restavriranju pogojno uvrščamo lepljenje novcev, saj so prelomljeni novci zlasti iz srednjega veka pogost pojav. Pri tem lahko uporabljamo različna lepila.

²⁵ Kalcijev karbonat (3) je na Mohsovi trdotni lestvici zelo blizu srebru (2,5–4). Dodamo ga v destilirano vodo ali etanol oz. mešanico destilirane vode in etanola. Glej Selwyn, 1990, str. 12–22.

²⁶ Nemeček, 2014, str. 5–6.

Lepljenje

Lepila za lepjenje predmetov morajo biti preprosta za uporabo, predvsem pa reverzibilna, kar pomeni, da jih lahko odstranimo s toplimi, saj mehansko odstranjevanje ni primerno. Prav tako morajo biti dolgoročno obstojna, dovolj trdna, ne smejo privlačiti prahu in biti morajo takšna, da lahko moč lepjenja prilagajamo materialu (izberemo lepilo, ki ni premočno, da ne povzroči novih poškodb). Najprimernejše lepilo mora biti čim bolj elastično, vendar ne premočno. Prednost lepil na osnovi akrilnih smol je, da so topna v številnih organskih topilih. Ko se strdijo, postanejo zmerno elastična, pretežno prozorna in sijoča. Obstojna so na staranje in reverzibilna. Med njimi je najbolj razširjena uporaba Paraloida B-72 (termoplastična akrilna smola) in Paraloida B-44 (akrilna smola, topna v ksilenu, toluenu in acetonu). Paraloid B-72 v acetonu zagotavlja povprečno trdnost spoja, vendar mora biti predmet podprt nekaj tednov, dokler topilo ne izhlapi v celoti.²⁷

4.3. Inhibitorji

Benzotriazol (BTA, $C_6H_5N_3$) je učinkovit korozijski inhibitor za baker in bakrove zlitine že od leta 1967, ko ga je Madsen predstavil konservatorjem-restavratorjem. BTA zelo učinkovito ščiti kovino pred reakcijami z okoljem, saj na površini predmetov iz bakrovih zlitin oblikuje kristalinično-polimerni Cu-BTA kompleks s Cu-N vezmi, kar preprečuje korozijo. Najučinkovitejši način je namakanje predmeta v 3-% raztopini BTA.

Podobno je tudi s svincom, s to razliko, da se na površini svinčenih predmetov in bronastih zlitin z dodatkom svinca oblikuje kristalinično-polimerni Pb-BTA kompleks. Najprimernejši način je bodisi namakanje ali nanašanje BTA s čopičem, pri čemer 3-% raztopino BTA nevtraliziramo z dodajanjem kalcijevega karbonata ($CaCO_3$), da dosežemo nevtralni pH 7.²⁸

4.4. Zaščitna sredstva

V preteklosti so za zaščito predmetov uporabljali parafinski vosek, kasneje pa tudi polietilenske voske. V novejšem času od voskov uporabljamo zlasti mikrokristalinični vosek Cosmolloid 80 H in renesančni vosek, ki je mešanica polietilenskih in mikrokristaliničnih voskov. Med laki, ki so jih uporabljali v preteklosti, je tudi nitrocelulozni lak. Stari premazi so potencialno zelo nevarni, saj nekateri pri razpadanju začnejo oddajati hlapne organskih kislin, zlasti očetne kisline, kar lahko povzroči aktivno korozijo.²⁹

Prav tako je problematična uporaba akrilnih lakov na polivinilacetatni osnovi (PVA), saj so izjemno občutljivi in pri visoki relativni vlažnosti začnejo razpadati, pri čemer nastane očetna kislina, ta pa lahko povzroči aktivno korozijo.

Za lakiranje lahko uporabljamo raztopino Paraloida B-72, B-44 ali B-67 v ksilenu ali drugih organskih topilih.

Sicer pa je pri novcih pogosta praksa, da na željo kustosa niso lakirani.

5. Preventivno konserviranje

Glavni dejavniki propadanja kovinskih najdb so temperatura, relativna zračna vlažnost (RH) in atmosferska onesnaževala. Na propadanje kovinskih predmetov, zlasti na arheološke predmete iz bakra in bakrovih zlitin, najbolj negativno vpliva visoka relativna zračna vlažnost, zato je za kovinske predmete optimalno hranjenje pri konstantni RH pod 30 %. Relativna zračna vlažnost je odvisna tudi od temperature. Ta mora biti stabilna pri 20 °C. Svetloba je problematična tedaj, ko sončni žarki vplivajo na hitre spremembe temperature v razstavnih vitrinah, kar posledično vpliva tudi na spremembe relativne zračne vlažnosti. Prav tako že relativno nizke vrednosti svetlobe lahko povzročijo preoblikovanje patine na srebrnikih v elementarno srebro (t. i. beljenje srebrnikov).³⁰

Korozijo kovinskih predmetov povzročajo atmosferska onesnaževala, kot so hlapne žveplove in klorove spojine ter hlapni organskih kislin. Hlapni organskih kislin so pogosto posledica izbire neprimernih materialov (les, lepenka, guma, lepila ipd.) za depoje in vitrine. Nevarni so za srebro, svinec in tudi zlitine bakra z dodatkom svinca. Priporočene varne vrednosti so < 20 ppb/leto za bron z dodatkom svinca pri 52–86-% RH (< 400 ppb/leto za bron brez svinca) in < 400 ppb/leto za bron s svincom pri 32 %-RH.³¹ Če so hlapni organskih kislin prisotni in se jim ni mogoče izogniti, moramo relativno vlažnost (RH) znižati pod 30 %. Na predmetih iz bakrovih zlitin zaradi kontaminacije

27 Nemeček, 2020, str. 12.

28 Sharma et al., 2003, str. 203–209.

29 De Keersmaecker et al., 2018, str. 233. Dostopno na: <https://biblio.ugent.be/publication/8558341/file/8558346.pdf> (dostop: junij 2023).

30 Thickett, 2011, str. 8.

31 Paterakis, 2011, str. 127.

z žveplovimi spojinami lahko nastaneta nova korozijska produkta, rjav digenit in črn kalkocit (CuS). Korozijski produkti lahko nastanejo tudi zaradi uporabe neprimernih kemijskih metod. V preteklosti so namreč za čiščenje novcev pogosto uporabljali mravljinčno kislino, kar je povzročilo nastanek novega korozijskega produkta bakrovega formata.

Hranjenje in razstavljanje

Pri hranjenju in razstavljanju moramo biti pozorni na vse dejavnike, ki lahko škodujejo predmetom. Priporočljivo je, da numizmatične zbirke shranjujemo v inertnih in ognjevarnih kovinskih omarah. V preteklosti so namreč numizmatične muzealije hranili v hrastovih omarah, vendar to ni priporočljivo zaradi škodljivih hlapov organskih kislin, ki izhajajo iz lesa. Novce hranimo na pladnjih iz stabilne plastike (polietilen, polipropilen ipd.) ali v škatlah iz polistirena, ki imajo podlago iz polietilenske pene. Če je relativna zračna vlažnost previsoka, lahko v omare dodamo sredstva za uravnavanje RH (npr. silikagel). Za dodatno zaščito že konserviranih in restavriranih predmetov iz srebra uporabljamo posebne inertne folije oz. vrečke (npr. Corrosion Intercept®), ki vsebujejo aktivni baker in predmet ščitijo pred nadaljnjo korozijo. Vrečke iz polivinilklorida (PVC) niso primerne, ker pospešujejo korozijo bakrovih zlitin in srebra. Za shranjevanje večine kovinskih predmetov so primerni tudi t. i. protikorozijski trakovi 3M, ki jih vložimo v vrečice iz polietilena. Trakovi namreč vpijajo škodljive pline, ki vsebujejo žveplo, aktivni



Slika 30: Novci so shranjeni na pladnjih iz stabilne plastike. (Foto: Nataša Nemeček, hrani: Narodni muzej Slovenije)

pa so približno šest mesecev. Med rokovanjem vedno uporabljamo rokavice, saj so na površini prstnih blazinic prisotni kloridi.³²

Pri vitrinah je izjemnega pomena zrakotesnost. Če vitrine niso zrakotesne, uporabimo sredstva za uravnavanje relativne zračne vlažnosti (npr. silikagel ali ProSORB), ki pa jih moramo pogosto menjati. Tako kot vsi srebrni predmeti so tudi novci iz srebra izjemno občutljivi na hlapne žveplove spojine, ki prihajajo iz okolja in samih predmetov. Za njihovo zmanjševanje lahko uporabljamo tkanino iz aktivnega oglja (t. i. *charcoal cloth*).³³

6. Varnost pri delu

Pri konservatorsko-restavratorskih postopkih na numizmatičnih najdbah uporabljamo številne materiale, ki so škodljivi zdravju, zato pri delu s predmeti uporabljamo zaščitno obleko in rokavice. Konservatorsko-restavratorske posege izvajamo v digestoriju. Posebna previdnost je potrebna pri uporabi inhibitorja benzotriazola (BTA) in topila ksilen. Benzotriazol je polarna heterociklična aromatska spojina s kemijsko formulo $C_6H_5N_3$. Topen je v različnih topilih. Negativno vpliva na ledvice, jetra, maternico, prostato, bezgavke in kostni mozeg

³² *Basic Care of Coins, Medals and Medallion Art* – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/4. Dostopno na: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/care-coins-medals-medallion-art.html> (dostop: avgust 2023).

³³ Ker tkanina iz aktivnega oglja vsebuje kloride, ne sme priti v neposreden stik s srebrnim predmetom. Glej Rimmer et al., 2013, str. 20.

in je rakotvoren. Benzotriazol je strupen pri zaužitju, strupen je tudi v stiku s kožo in povzroča hudo draženje oči. Pri dolgotrajni ali ponavljajoči se izpostavljenosti lahko povzroči poškodbe organov. Škodljiv je tudi za vodne organizme. Poleg vsega naštetega lahko povzroči še spremembe parametrov krvne slike. Ksilen se uporablja kot topilo za različne vrste Paraloida (akrilne smole), ki jih uporabljamo za lakiranje predmetov. Simptomi zastrupitve so draženje (iritacija) oči in kože, pri vdihavanju (390 mg/m³) več kot 6 ur pa so simptomi zastrupitve motnja koordinacije gibov, izguba ravnotežja, glavobol, izguba spomina. Spojina ni mutagena, je pa teratogena (poškoduje razvijajoči se plod).

7. Literatura

- 1 *Basic care of coins, medals and medallion art* – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/4. Dostopno na: <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/care-coins-medals-medallion-art.html> (dostop: avgust 2023).
- 2 *Copper spots on copper-nickel coins*. Dostopno na: <https://www.ngccoin.com/news/article/1553/copper-spots-copper-nickel-coins/> (dostop: avgust 2023).
- 3 Costa, V., The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation, *Studies in Conservation*, 46, 1, 2001, str. 18–34.
- 4 Costa, V., in Urban, F., Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation, *Reviews in Conservation*, 6, 2006, str. 48.
- 5 Cronyn, J. M., *Elements of archaeological conservation*, London 2004, str. 202–210.
- 6 De Keersmaecker, M., Dowsett, M., Adriaens, A., *A short historical overview on the use of lead*, 2018, str. 194–195. Dostopno na: <https://biblio.ugent.be/publication/8558334/file/8558350.pdf> (dostop: junij 2023).
- 7 Drakaki, E., Karydas, A., Klinkenberg, B., Kokkoris, M., Serafetinides, E., Stavrou, R., Vlastou, C., Zarkadas, A., Laser cleaning on roman coins, *Applied Physics*, 79, 2004, str. 1111–1115.
- 8 El-Gohary, M., *Characterization of excavated silver alloy (billon) coins from Amheida, Dakhla oasis, Egypt*, Preprints, 2023, str. 9.
- 9 Giraud, T., Gomez, A., Lemoine, S., Pelé-Meziani, C., Raimon, A., Guilminot, E., Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins, *Journal of Cultural Heritage*, 52, 2021, str. 73–83.
- 10 Goodburn-Brown, D., Jones, J. (ur.), *Look after the pennies. Numismatics and conservation in 1990s*, Archetype Publications 1998, str. 1–91.
- 11 Hoge, W. R., Conservation rules for coins and medals, *Proceedings of the ICOMON Meetings held in Stavanger, Norway, 1995, Vienna, Austria, 1996, Madrid 1997*, str. 21–30.
- 12 Huisman, H., et al., Change lost: Corrosion of Roman copper alloy coins in changing and variable burial environments, *Journal of Archaeological Science, Reports*, 47, 2023, str. 4.
- 13 Ingo, G. M., Balbi, S., De Caro, T., Fragalà, I., Microchemical investigation of Greek and Roman silver and gold plated coins. Coating techniques and corrosion mechanisms, *Applied Physics*, A 83 (4), 2006, str. 623–629.
- 14 Kos, P., Numizmatika na Slovenskem. Zgodovinski oris, *Arheološki vestnik*, 33, 1982, str. 235.
- 15 Kuhn, H., Neue Reinigungsmethode für korrodierte Bleigegegenstände, *Museumskunde*, 29, 1960, str. 156–161.
- 16 Lykiardopoulou-Petrou, M., Conservation of numismatic collections, *Proceedings of the ICOMON Meetings held in Stavanger, Norway, 1995, Vienna, Austria, 1996, Madrid 1997*, str. 7–14.
- 17 Lykiardopoulou-Petrou, M., The museum environment and its effects on coins (Storage and display materials: problems and solutions at the Numismatic Museum Athens), *Proceedings of the ICOMON Meetings held in Madrid, Spain, 1999*, str. 120–130.
- 18 *Metal hardness scale – A chart of the Mohs scale of hardness*. Dostopno na: <https://alansfactoryoutlet.com/the-hardness-of-metals-a-visual-representation-of-mohs-scale/> (dostop: julij 2023).
- 19 Mayerhofer, K. E., Piplits, K., Traum, R., Griesser, M., Hutter, H., Investigations of corrosion phenomena on gold coins with SIMS, *Applied Surface Science*, 252, 1, 2005, str. 133–138.
- 20 Milić, Z., Srebro 3.1.6., *Priročnik : muzejska konzervatorska in restavratska dejavnost*, Ljubljana: Skupnost muzejev Slovenije, zv. 1, 3.1.6, 2002, str. 3.
- 21 Milić, Z., Baker 3.1.2., *Priročnik : muzejska konzervatorska in restavratska dejavnost*, Ljubljana: Skupnost muzejev Slovenije, zv. 1, 3.1.2, 2004, str. 3–7.
- 22 Nemeček, N., Polirna sredstva 5.2.7., *Priročnik : muzejska konzervatorska in restavratska dejavnost*, Ljubljana: Skupnost

- muzejev Slovenije, zv. 1, 5.2.7, 2014, str. 5–6.
- 23 Nemeček, N., Svinec 3.1.4., *Priročnik : muzejska konzervatorska in restavratorska dejavnost*, Ljubljana: Skupnost muzejev Slovenije, zv. 1, 3.1.4., 2020, str. 12.
- 24 Paterakis, B. A., *The formation of acetate corrosion on bronze antiquities: characterisation and conservation*, Doctoral thesis, 2011, UCL (University College London), str. 127.
- 25 Robbiola, L., Blengino, J. M., Fiaud, C., Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys, *Corrosion Science*, 40, 1998, str. 2083–2111.
- 26 Scott, D. A., *Copper and bronze in art. Corrosion, colorants, conservation*, 2002, str. 196–200.
- 27 Selwyn, L. S., Historical silver: Storage, display, and tarnish removal, *Journal of International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 15, 1990, str. 12–22.
- 28 Selwyn, L., *Metals and corrosion. A handbook for the conservation professional*, Canadian Conservation Institute, Ottawa 2004, str. 119.
- 29 Sharma, V. C., Singh, T., Shankar Lal, U., Method for stabilization of leaded bronzes affected by corrosion of lead, *Studies in Conservation*, 48, 2003, str. 203–209.
- 30 Stambolov, T., Bleck, R. D., Eichelmann, N., Korrosion und Konservierung von Kunst und Kulturgut, *Restaurierung und Museumstechnik*, 9, Weimar 1988, str. 9.
- 31 Thickett, D., Effects of light on silver tarnishing, *ICOM Committee for Conservation, 16th Triennial Meeting Lisbon Portugal*, 19–23 September 2011, str. 1–9.
- 32 Viljus, A., Viljus, M., The conservation of early post-medieval period coins found in Estonia, *Journal of Conservation and Museum Studies*, 10, 2, 2013, str. 30–44.
- 33 Watts, S., „Hydrogen sulphide levels in museums: What do they mean?“, *Indoor Air Pollution: Detection and Prevention Held at Instituut Collectie Nederland* (ur. A. W. Brokerhof in L. Gibson), Amsterdam 1999, str. 14–16.

Avtorica in viri fotografij

Nataša Nemeček in arhiv OKR