

Upotreba pigmenata na keramičkom materijalu u neolitiku kontinentalne Hrvatske

Perhaj, Gabriјela

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Humanities and Social Sciences / Sveučilište u Zagrebu, Filozofski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:131:417428>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-07**



Sveučilište u Zagrebu
Filozofski fakultet
University of Zagreb
Faculty of Humanities
and Social Sciences

Repository / Repozitorij:

[ODRAZ - open repository of the University of Zagreb
Faculty of Humanities and Social Sciences](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FILOZOFSKI FAKULTET
ODSJEK ZA ARHEOLOGIJU
SMJER PRAPOVIJESNA
Ak. god. 2020./2021.

Gabrijela Perhaj

**Upotreba pigmenata na keramičkom materijalu u
neolitiku kontinentalne Hrvatske**

Diplomski rad

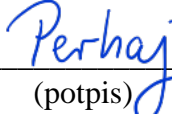
Mentor: izv. prof. dr. sc. Marcel Burić

Komentor: izv. prof. dr. sc. Zdravka Hincak

Zagreb, ožujak 2021.

Izjava o akademskoj čestitosti

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je ovaj rad rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi. Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada, te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Također izjavljujem da nijedan dio rada nije korišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.



(potpis)

Zahvala

Ponajprije bih se voljela zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Marcelu Buriću i komentorici izv. prof. dr. sc. Zdravki Hincak. Njihova vjera u mene, kao i stručno vodstvo, savjeti i angažiranost za vrijeme izrade ovog rada, ali i tijekom trajanja studija bili su mi od neizmjerne pomoći.

Ovaj rad ne bi bio moguć bez keramičkih ulomaka koje su mi za analize bez ikakve zadržke ustupili Tea Lokner iz Muzeja grada Pakraca, Lana Okroša Rožić iz Gradskog muzeja Križevci, dr. sc. Miroslav Razum iz Zavičajnog muzeja Ozalj, Josip Burmaz i Dženi Los iz tvrtke Kaducej d.o.o. i moj mentor, dr. sc. Marcel Burić. Svima njima uz posudbu materijala zahvaljujem i na pomoći pri prikupljanju informacija o kontekstu nalaza i samim lokalitetima s kojih potječu.

Veliko hvala djelatnicima Centara za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan Vučetić", a posebice dr. sc. Ivani Bačić koja je provela kemijske analize pigmenata na gore navedenim ulomcima i time omogućila da moj rad dobije jednu novu dimenziju.

Voljela bih zahvaliti kolegici Jeleni Lapić koja mi je uvelike pomogla svojim savjetima te me u samim počecima moga istraživanja za rad uputila u pravom smjeru, kao i profesorici Nataliji Vidaček-Štiber i kolegi Filipu Medaru koji su mi pomogli svojim jezičnim savjetima.

Na kraju bih se željela zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima koji su me podržavali tijekom mog cijelog fakultetskog obrazovanja te mi u svakom trenutku pružali podršku.

Sadržaj

Sadržaj.....	iv
1. Uvod.....	1
2. Pigmenti s kemijskog stajališta.....	4
2.1. Vrste pigmenata.....	5
2.1.1. Prirodni organski pigmenti	7
2.1.2. Prirodni anorganski pigmenti.....	8
2.1.3. Sintetski pigmenti	14
2.2. Načini pripreme pigmenata	16
2.3. Boje	18
3. Počeci upotrebe pigmenata i simbolika boja	21
3.1. Rani tragovi upotrebe pigmenata	22
3.2. Upotreba pigmenata u neolitiku	27
3.3. Značenje i uloga pojedinih boja	31
4. Neolitik kontinentalne Hrvatske	35
4.1. Geografske odrednice.....	36
4.2. Rani i srednji neolitik kontinentalne Hrvatske	37
4.3. Razvijeni i kasni neolitik kontinentalne Hrvatske.....	38
5. Ukrašavanje keramičkog materijala.....	41
5.1. Stil	43
5.2. Tehnike slikanja na keramičkom materijalu	44
5.3. Slikanje na keramičkom materijalu u neolitiku kontinentalne Hrvatske	48
5.3.1. Starčevačka kultura.....	49
5.3.2. Korenovska kultura.....	52
5.3.3. Vinčanska kultura	52
5.3.4. Sopotska kultura.....	53

5.3.5.	Tip Ražište sopotske kulture	54
5.3.6.	Brezovljanski tip sopotske kulture	54
5.3.7.	Tip Pepelana sopotske kulture	56
5.3.8.	Tip Seče sopotske kulture	57
5.3.9.	Lendelska kultura u kontinentalnoj Hrvatskoj	57
6.	Materijal i metode	59
6.1.	Materijal	59
6.1.1.	Badljevina – Mali kraj	60
6.1.2.	Beli Manastir – Popova zemlja	62
6.1.3.	Bapska – Gradac	63
6.1.4.	Brezovljani	66
6.1.5.	Ozalj – Stari grad	67
6.2.	Metode.....	69
7.	Rezultati kemijskih analiza	71
7.1.	Badljevina – Mali kraj.....	71
7.2.	Beli Manastir – Popova zemlja	73
7.3.	Bapska – Gradac.....	75
7.4.	Brezovljani	77
7.5.	Ozalj – Stari grad.....	79
7.6.	Objašnjenje rezultata analiza.....	81
8.	Rasprava.....	88
9.	Zaključak.....	96
10.	Literatura.....	98
	Popis oznaka, kratica i pokrata	107
	Popis slika	108
	Popis tablica	114
	Popis priloga	115

Sažetak	116
Summary	117
Prilozi	118
Badljevina – Mali kraj	120
Beli Manastir – Popova zemlja	122
Bapska – Gradac	124
Brezovljani	126
Ozalj – Stari grad	128

1. Uvod

Ljudi svoju okolinu doživljavaju kroz osjetila, a vid ima istaknutu ulogu među njima jer omogućava zamjećivanje različitih svojstava predmeta iz vanjskoga svijeta. Osim značajki poput oblika, veličine, osvjetljenosti, položaja, udaljenosti i kretanja, vid omogućuje i raspoznavanje boja koje su u neraskidivoj vezi s pigmentima. Od svakodnevnih predmeta do pročelja zgrada, današnji je svijet nezamisliv bez pigmenata jer su oni utkani u većinu predmeta izrađenih ljudskom rukom (Arh-Lipovac, 1986: 264). Najraniji tragovi upotrebe pigmenata poznati su još iz paleolitika u kojemu se vežu uz prve figurice, stijensku umjetnost i ukope, a u kasnijim se razdobljima spektar njihove primjene proširio, pa je zahvatio i keramički materijal.

Keramika se može ukrašavati različitim tehnikama, ali dojam koji se može steći čitajući radove s tematikom neolitičke keramičke proizvodnje jest da tehnika slikanja zauzima posebno mjesto među njima. Možda se uzrok te pojave krije u velikoj estetskoj učinkovitosti upotrebe pigmenata koju T. Bregant (1968: 30) naglašava u svojem radu, a to je svakako u skladu s važnošću osjetila vida za percipiranje stvari i vanjskoga svijeta. Druga značajka koju Bregant (1968: 30) ističe je velika moć oblikovanja jer se slikanjem mogu izraditi najrazličitiji motivi čime se omogućava velika sloboda umjetničkog izražavanja. Još jedan aspekt koji slikanje izdvaja od drugih tehnika jest što većina njih zahtijeva samo znanje o izradi i instrument potreban za oblikovanje, dok je za slikanje uz navedeno nužno nabaviti i sirovinu te pripremiti smjesu kojom će se keramički proizvod oslikavati. Dakle, slikanje iziskuje više znanja, truda, vremena i sredstava.

Kroz ove se točke jasno vidi da je upotreba pigmenata za oslikavanje keramičkog materijala zauzimala posebno mjesto u životu prapovijesnih zajednica. Kako se keramika prvi puta sustavno počinje proizvoditi u neolitiku zanimljivo je fokus istraživanja staviti upravo na taj period, a na prostoru kontinentalne Hrvatske slikanje na keramici može se pratiti već kod najranije neolitičke kulturne pojave – starčevačke kulture. U ovom će se diplomskom radu nastojati utvrditi karakteristike i načini upotrebe pigmenata različitih neolitičkih kultura s područja kontinentalne Hrvatske. To obuhvaća i proučavanje prikazanih motiva, tehnoloških karakteristika slikanja i simbolike korištenih boja.

Uz stil i tehnike ukrašavanja, sveobuhvatni arheološki pristup promatra povijest materijala u smislu proizvodnje, funkcije, konteksta, trgovine, odnosno razmjene i moguće promjene njegove namjene, opisujući tako doseg i utjecaj određenog društva. Današnji

interdisciplinarni pristup proučavanju arheološkog materijala, u konkretnom slučaju, fizikalnih i kemijskih metoda te novih metodoloških pristupa omogućuje ne samo određivanje sastava pigmenata već i izdvajanje ostalih spojeva koji mogu biti važni u procesu izrade keramičkih predmeta. U daljnjim analizama moguće je određivanje izvora sirovine, kao i naglasak utjecaja tafonomije na različit arheološki materijal. Upotreba nedestruktivnih metoda, u posljednjih tridesetak godina, omogućila je analize širokog spektra materijala uz stvaranje baza podataka. U ovom će radu za karakterizaciju pigmenata biti upotrijebljene metode Ramanove spektroskopije i FTIR-a na uzorcima keramike, izbjegavajući klasično uzorkovanje. Set uzorkovanih keramičkih fragmenata potječe s pet lokaliteta koji predstavljaju različite arheološke kulture i različite regije unutar prostora kontinentalne Hrvatske. Na taj će se način kroz pitanja o porijeklu, vrsti i proizvodnji pigmenata moći dobiti bolji uvid u moguće promjene u sastavu smjese za slikanje kroz različita razdoblja neolitika, ali i odnose među regijama.

Zanimanje istraživača za sastavom boja koje su korištene u dalekoj prošlosti može se pratiti još od početka 19. stoljeća kada je ugledni kemičar Sir Humphrey Davy proučavao pigmente korištene u antičkom Rimu i Pompejima (Siddall, 2018: 1). Metode prirodnih znanosti ušle su u arheologiju na velika vrata u sklopu procesne arheologije, a s vremenom uloga prirodnih znanosti u arheologiji postaje sve veća (Vuković, 2017b: 684, 686). Danas je analiza pigmenata postala sastavnim dijelom arheoloških istraživanja u kojima su uz arheologe neizostavni stručnjaci s područja mineralogije i petrologije, tako da je taj vid proučavanja pigmenata plod interdisciplinarnе suradnje (Vuković, 2017b: 686). O raširenosti i primjeni analitičkih tehnika svjedoči podatak da se godišnje objavljuje tristotinjak radova koji se temelje na primjeni Ramanove spektroskopije na keramičkom materijalu, a onda uz to još treba uključiti i brojna istraživanja u kojima se koriste druge analitičke tehnike poput infracrvene spektroskopije (IR), rendgenske fluorescencije (XRF) i rendgenske difrakcije (XRD) (Bersani i Lottici, 2016: 500).

Iako su same analize i identifikacija pigmenata plod rada petrologa ili mineraloga, doprinos arheologa je u poznavanju arheološkog konteksta, tehnoloških mogućnosti vremena iz kojeg uzorak potječe i mreža razmjene kojima su se sirovine mogle pribavljati (Siddall, 2018: 1). Kako Vuković (2017b: 694) ističe, arheolog osim toga „mora poznavati prednosti i ograničenja analitičkih tehnika, ali prije svega formulirati teorijski okvir, istraživačka pitanja i hipoteze“ te oblikovati konačnu interpretaciju. Ukoliko su ti aspekti zanemareni, često dolazi

do nerazumijevanja između arheologa i istraživača iz prirodoslovnog područja što najčešće dovodi do izostanka arheološke interpretacije (Vuković, 2017b: 687).

2. Pigmenti s kemijskog stajališta

Riječ pigment potječe od latinske riječi *pigmentum* koja primarno označava boju, ali se u govoru koristila i za nakit ili ures (Žepić 2000: 195). Pigmenti su obojene krute tvari koje imaju sposobnost promjene optičkih svojstava nekog materijala, a osim u dekorativne i optičke svrhe, mogu služiti i za zaštitu materijala kao npr. protiv korozije (Arh-Lipovac, 1986: 263; Siddall, 2018: 1).

Neki od posebnih optičkih efekata koji se mogu postići primjenom pigmenata su transparentnost, luminiscencija i metalni ili sedefast izgled (LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Mnogi pigmenti se ne koriste samo da bi utjecali na boju, već i kao punila, što znači da se dodaju tehničkim proizvodima poput gume i plastične smjese da bi im se promijenila svojstva ili smanjila cijena (Arh-Lipovac, 1986: 263). Zahvaljujući svim gore navedenim obilježjima, pigmenti su danas sastavni dio različitih proizvoda poput boja, lakova, tiskarskih boja, gume, plastike, keramike, papira, sintetskih vlakana te betonskih, prehrambenih i kozmetičkih proizvoda (Arh-Lipovac, 1986: 263; LZMK, n.d.: „Pigmenti“).

Neka od najvažnijih svojstava pigmenata su pokrivenost, svjetlostalnost i kemijska stabilnost (Rapp, 2009: 202). Pokrivenost pokazuje koliko dobro neki pigment prekriva površinu, odnosno u kojoj je mjeri neprobojan za elektromagnetno zračenje, a što je veći indeks loma, to je veća pokrivenost (Rapp, 2009: 202). Svjetlostalnost je otpornost pigmenta prema izmjeni pod djelovanjem sunčeve svjetlosti, a ukoliko i dođe do fotokemijskih reakcija, često se stvaraju sekundarni proizvodi koji mogu biti prepoznati analizama (Rapp, 2009: 202). Kemijska stabilnost odnosi se na mjeru u kojoj je pigment reaktivan na vlagu, svjetlost, zrak, kiseline i lužine (Rapp, 2009: 202).

Kako se javila potreba za ujednačavanjem nazivlja u svijetu pigmenata, u suradnji udruženja *Society of Dyers and Colourists* iz Ujedinjenog Kraljevstva i *American Association of Textile Chemists and Colorists* iz Sjedinjenih Američkih Država razvijen je tzv. *Colour index* – sustav za klasifikaciju i kodiranje pigmenata i drugih tvari za bojenje (Arh-Lipovac, 1986: 264). Uz mnoštvo danas poznatih i razvijenih pigmenata, takav je sustav potreban jer predstavlja jednoznačnu klasifikaciju i omogućava pouzdanu identifikaciju pigmenata (Arh-Lipovac, 1986: 264; LZMK, n.d.: „Pigmenti“).

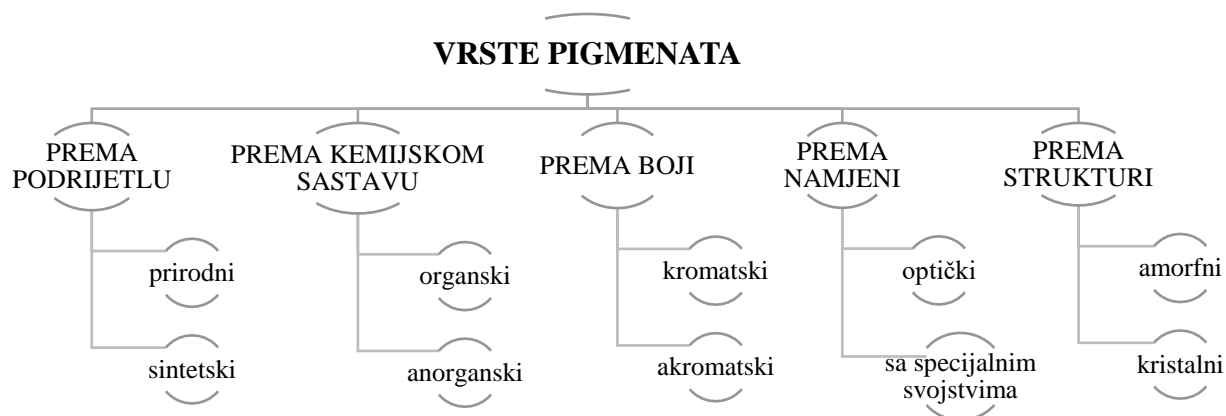
Pigmente treba razlikovati od bojila jer za razliku od njih, pigmenti ne stvaraju kemijske veze s materijalom koji treba obojiti, a nisu ni topljivi u vezivu ili otapalu u kojem se

primjenjuju, već su dispergirani u obliku finih čestica (Arh-Lipovac, 1986: 263; LZMK, n.d.: „Pigmenti“; Rapp, 2009: 201).

Također, gore navedena definicija pigmenata je definicija u tehničkom smislu, dok su u biološkoj terminologiji pigmenti nositelji obojenosti u biljnih i životinjskih organizama, a nalaze se u njihovim stanicama, staničnim membranama i tjelesnim tekućinama (Arh-Lipovac, 1986: 264; LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Neki od raširenijih su melanini, karotenoidi i porfirini poput hemoglobina i klorofila (LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Zanimljivo je što pojam albinizam označava patološko stanje kod kojega je zabilježena odsutnost pigmenata, dok koncentracija pigmenata može biti i pojačana kao npr. kod žutice (LZMK, n.d.: „Pigmenti“).

2.1. Vrste pigmenata

Podjelu pigmenata moguće je napraviti na više načina, ovisno o tome što je u središtu proučavanja, pa tako postoje podjele prema podrijetlu, kemijskom sastavu, boji, strukturi i namjeni (Slika 1) (Arh-Lipovac, 1986: 264; Goffer, 2005: 67).



Slika 1 Shematski prikaz različitih podjela pigmenata: prema podrijetlu, kemijskom sastavu, boji, namjeni i strukturi (prema Arh-Lipovac, 1986: 264).

Prema podrijetlu pigmenti se dijele na prirodne i sintetske. Prirodni pigmenti mogu biti mineralnog, biljnog ili životinjskog porijekla. Danas su prirodni pigmenti većinom izgubili značaj koji su imali u prošlosti, a od nekad važnih pigmenata, u upotrebi su se zadržali željezni oksidi i boksit te je zabilježena povećana upotreba željeznoga tinjca (Arh-Lipovac, 1986: 264; LZMK, n.d.: „Pigmenti“). S druge strane, prirodni pigmenti poput klorofila, indiga i sepije izgubili su važnost i zamijenjeni su sintetskim proizvodima koji su ih nadvladali u svojstvima

i proizvedenim količinama (Arh-Lipovac, 1986: 264). Sintetski ili umjetni pigmenti dobivaju se nizom kemijskih i fizičkih procesa koje provodi čovjek (Siddall, 2018: 2).

Pigmenti mogu imati strukturu pravilne kristalne rešetke te se takvi pigmenti opisuju kao kristali (Goffer, 2005: 77). Kod njih čestice zauzimaju fiksne položaje, a raspored je simetričan i u ponavljajućem uzorku (Goffer, 2005: 77). Druga vrsta pigmenata prema strukturi su amorfni pigmenti (Goffer, 2005: 77). Oni imaju nepravilnu strukturu jer su njihove čestice nasumično raspoređene, bez geometrijskog uređenja (Goffer, 2005: 77).

Boja je jedna od najvažnijih odlika pigmenata, a kako ovisno o načinu na koji apsorbiraju i reflektiraju valna područja bijele svjetlosti, postoje kromatske i akromatske boje – tako se i pigmenti mogu razlikovati kao akromatski pigmenti, u koje spadaju bijeli i crni, te kao kromatski koji obuhvaćaju obojene pigmente (LZMK, n.d.: „Boje“). Više o bojama bit će pojašnjeno u sljedećim poglavljima (vidi 2.3. *Boje* i 3.3. *Značenje i uloga pojedinih boja*).

Primarna funkcija pigmenata je njihov utjecaj na optička svojstva nekog predmeta, a ona obuhvaćaju karakterističnu boju, pokrivnu moć, jakost boje, moć posvjetljivanja, moć raspršivanja itd. (Arh-Lipovac, 1986: 265). Osim te namjene, određeni pigmenti imaju specijalna svojstva pa se koriste i u druge svrhe. Ta skupina, koju čine pigmenti s npr. magnetskim i antikorozivnim svojstvima, naziva se pigmenti sa specijalnim svojstvima (Arh-Lipovac, 1986: 264).

Ukoliko se promatra kemijski sastav pigmenata, podjela se može napraviti na dvije velike skupine – anorgansku i organsku (Arh-Lipovac, 1986: 264). Upravo kemijski sastav uvelike utječe na svojstva i razlike koje se javljaju u usporedbi pigmenata iz te dvije skupine (Arh-Lipovac, 1986: 264). S jedne strane, anorganske je pigmente jeftinije proizvesti te uvelike nadjačavaju organske pigmente po godišnje proizvedenoj količini, a odlikuje ih postojanija boja, veća pokrivna moć i otpornost prema djelovanju svjetlosti, atmosferilija, otapala i topline (Arh-Lipovac, 1986: 264). Organski pigmenti, s druge strane, imaju širu paletu boja, sjajnost i transparentnost (Arh-Lipovac, 1986: 264).

U daljnjem će se tekstu proučavanju pigmenata pristupiti upravo kroz podjelu na organske i anorganske pigmente, uzevši u obzir jesu li po podrijetlu prirodni ili sintetski.

2.1.1. Prirodni organski pigmenti

Organski pigmenti zastupljeni su u manjoj mjeri od anorganskih, ali čine važnu skupinu, posebice u počecima upotrebe pigmenata zbog njihove dostupnosti u prirodi (Tablica 1) (Goffer, 2005: 63; Mahmoud, 2018: 2). Prirodni organski pigmenti dobivali su se od materijala biljnog ili životinjskog porijekla poput kore drveća, ljsaka orašastih plodova te kostiju i rogova životinja (Goffer, 2005: 63; Siddall, 2018: 2). Ono što organske pigmente čini manje pogodnima za upotrebu jest što nisu toliko stabilni kao anorganski, već su vrlo podložni propadanju pod utjecajem atmosferilija, blijedenju kod izlaganja svjetlosti i reagiranju s drugim kemijskim supstancama s kojima prilikom bojenja dolaze u doticaj (Bersani i Lottici, 2016: 505-506).

UČESTALI PRIRODNI ORGANSKI PIGMENTI		
<i>Boja</i>	<i>Naziv</i>	<i>Sastav</i>
CRNA	nagorjela kost	ugljen, kalcijev fosfat i kalcijev karbonat
	pougljenjeno drvo	
	čađa	ugljen i njegov pepeo
BIJELA	izgorjela kost ili rogovi	kalcijev fosfat i kalcijev karbonat
SMEĐA	kora drveta	ponajprije celuloza i lignin
	ljuske orašastih plodova	

Tablica 1 Tablični prikaz nekih od najčešćih prirodnih organskih pigmenata, uključujući njihovu boju i sastav (prema Goffer, 2005: table 16).

Crna se boja dobivala djelomičnim gorenjem kostiju ili bjelokosti u redukcijским uvjetima (Goffer, 2005: 69; Mahmoud, 2018: 2). Takva je crna boja životinjskog porijekla, dok se crna boja biljnog porijekla dobivala gorenjem drva, lišća ili sjemenja čime bi ponajprije nastao elementarni ugljik, a u manjoj mjeri soli i minerali u pepelu (Goffer, 2005: 71-72). Amorfni ugljikov prah koji nastaje nepotpunim izgaranjem organskih tvari na visokoj temperaturi naziva se čađa, a odlikuje ga homogena struktura (LZMK, n.d.: „Čađa“; Mahmoud, 2018: 2). Danas se čađa tek manjim dijelom upotrebljava kao crni pigment u industriji boja i lakova, a većina njene primjene vezana jer uz proizvodnju guma u kojoj ima ulogu ojačavajućeg sredstva (LZMK, n.d.: „Čađa“).

Bijela se boja mogla dobiti od izgorjenih kostiju koje su potom bile mljevene u prah čime bi se dobio tzv. *bone white* pigment ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Goffer, 2005: 68; Rapp, 2009: 217). Osim

usitnjavanjem izgorenih kostiju, bijeli se pigment mogao dobiti i od rogova, što je posebice posvjedočeno u kostolačkoj, vučedolskoj i kulturi transdanubijske inkrustirane keramike (Kos i sur., 2015: 648). Bijela smjesa koja je kod tih kultura korištena za inkrustiranje sastojala se od usitjenih i izgorenih jelenjih rogova uz dodatak drobljenih školjaka (Kos i sur., 2015: 648). Kos i sur. (2015: 644) proveli su eksperiment u kojemu su usporedili dobivanje i svojstva bijelog pigmenta od rogova i kostiju. Rezultati su ukazali da rogovi gorenjem postaju meki i porozni što omogućuje lagano usitnjavanje i dobivanje pigmenta izuzetno bijele boje, dok zbog svoje kompaktne strukture kosti i nakon gorenja zadržavaju dio organskog materijala što uzrokuje sivo-bijelu boju (Kos i sur., 2015: 646).



Slika 2 Eksperimentalno dobiven bijeli prah: a) usitnjavanjem izgorenog jelenjeg roga; b) usitnjavanjem izgorene bedrene kosti (prema Kos i sur., 2015: Figure 9).

2.1.2. Prirodni anorganski pigmenti

Već su najranije ljudske zajednice veliku važnost pridavale kamenom oruđu, a za čiju su izradu morale pribaviti sirovinu – kamen pogodan za izradu oruđa kao što je primjerice rožnjak (Grdenić, 2001: 39). Nakon što bi iscrpili površinska nalazišta, bili su primorani kopati kamen iz riječnih nanosa te žila i slojeva na obroncima planina što im je omogućavalo da uz samorodne metale i drago kamenje susretnu i obojene minerale kao što su hematit, limonit, okeri, malahit, azurit, pirit, galenit itd., a koji su im poslužili kao pigmenti (Grdenić, 2001: 39). Upravo to upućuje na dugu upotrebu i važnost koju su prirodni minerali, ali i oni sintetski dobiveni, imali

kroz povijest ljudskog roda, a njihova je upotreba zabilježena na predmetima koje su izrađivali, u okolišu u kojemu su se nalazili pa čak i na njihovim tijelima (Siddall, 2018: 1).

UČESTALI PRIRODNI ANORGANSKI PIGMENTI		
<i>Boja</i>	<i>Naziv</i>	<i>Sastav</i>
CRNA	piroluzit	manganov dioksid
	grafit	ugljik
BIJELA	kreda	kalcijev karbonat
	gips	kalcijev sulfat
	kaolin	aluminijev silikat
ŽUTA	auripigment	arsenov trioksid
	žuti oker	prirodne zemlje, mješavina silicijevog dioksida i željeznih oksida
	sijena	
CRVENA	crveni oker	silicijev dioksid i željezni (III) oksid
	cinabarit	živin sulfid
ZELENA	malahit	bazni bakrov karbonat
	zelena zemlja	bakrov silikat
	hrizokola	mješavina aluminijevih silikata
PLAVA	azurit	bazni bakrov karbonat
	ultramarin	ponajprije silikati, natrijev sulfid i aluminij
	glaukofan	magnezijev aluminijev silikat

Tablica 2 Tablični prikaz nekih od najčešćih prirodnih anorganskih pigmenata, uključujući njihovu boju i sastav (prema Goffer, 2005: table 16).

Promatrajući kemijski sastav anorganskih pigmenata, može se zaključiti da su zbog velike zastupljenosti najznačajniji oksidi, sulfidi i kromati, dok se u manjoj mjeri pojavljuju karbonati, sulfati, silikati ili neki drugi anorganski spojevi (Arh-Lipovac, 1986: 264). Anorganski pigmenti najčešće su jedinstvenog kemijskog sastava, ali se mogu sastojati i od više tvari što znači da su složene građe ili da su smjese pigmenata (Arh-Lipovac, 1986: 264).

Obojene anorganske tvari uglavnom čine ioni prijelaznih i unutrašnjih prijelaznih elemenata, a to posebice vrijedi za spojeve s ionima prijelaznih metala čime se lako tvore kompleksni ioni poput spojeva bakra, mangana i željeza (Arh-Lipovac, 1986: 265).

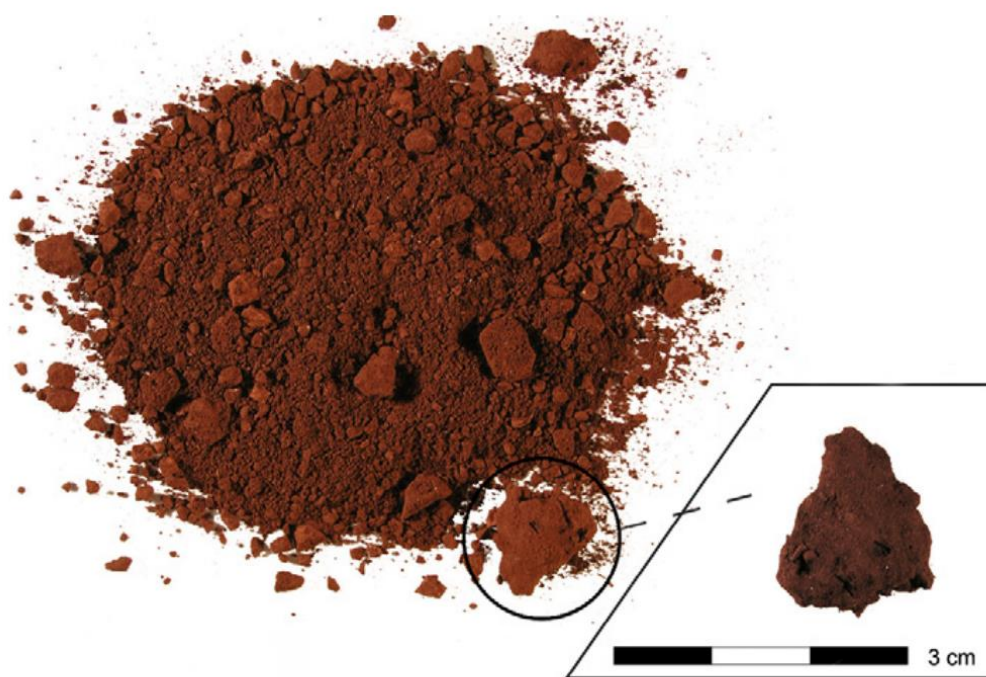
Ukoliko se promatra upotreba pigmenata kod prapovijesnih društava, zahvaljujući njihovim ležištima na Zemljinoj površini, jednu od najzastupljenijih skupina čine zemljani pigmenti (Tablica 2) (Siddall, 2018: 4). U skupinu zemljanih pigmenata pripadaju okeri bogati željezom, okeri bogati manganom, umbra, zelena zemlja (tal. *terra verte*), bijele zemlje u koje pripadaju kaolin, diatomit i kreda, zatim ugljen i drugi ugljikovodici u čvrstom stanju te plave zemlje bogate vivijanitom (Goffer, 2005: 74; Siddall, 2018: 4).

Važna karakteristika zemljanih pigmenata je da se ne sastoje od samo jednog minerala, već su mješavina više njih te tako sadrže metalne okside, od kojih su najzastupljeniji prvenstveno željezni, ali i manganovi oksidi (Siddall, 2018: 4; Velde i Druc, 1999: 25). Jedno od važnijih svojstava tih oksida je što tvarima u kojima se nalaze daju jaku boju (Velde i Druc, 1999: 25). Ležišta željeznih ruda nalaze se diljem Hrvatske, a jedno od najznačajnijih i najvećih ležišta je Trgovska gora u Banovini (S. Marković, 2002: 78).

Iako se pod pojmom oker najčešće misli na pigmente sastavljene od gline, kvarca i željeznih oksida ili oksihidroksida s određenim udjelom manganovih oksida, mogu ga činiti i drugi metalni oksidi ili oksihidroksidi poput onih bakra i kobalta (Bersani i Lottici, 2016: 507; Siddall, 2018: 4). Okeri mogu biti različitih boja: crveni, žuti, ljubičasti ili smeđi, a upravo sastav, dakle udio pojedinih spojeva, kao i veličina čestica, njihova ujednačenost i hidratacija minerala, utječu na nijansu boje, kao što je to slučaj i kod drugih pigmenata (Bersani i Lottici, 2016: 519; Rapp, 2009: 207; Siddall, 2018: 5). U arheološkim istraživanjima prapovijesnih zajednica najčešće se nailazi na upotrebu crvenog i žutog okera, već od paleolitika, a njihova se sveprisutnost u upotrebi možda djelomično može objasniti njihovom snažnom i vidljivom prisutnošću u okolišu, posebice prije snažnog razvoja poljoprivrede i urbanizacije (Siddall, 2018: 6).

Crveni oker bogat hematitom (Fe_2O_3) (Slika 3) je poznati pigment koji se upotrebljavao diljem svijeta kroz različita arheološka razdoblja, a njegova je upotreba široka: nanošenje na tijelo u dekorativne svrhe ili kao zaštita od sunčevog zračenja, kao dio rituala pokapanja, kod slikanja na keramici, u umjetnosti i u medicinske svrhe (Goffer, 2005: 72; Siddall, 2018: 5-7). Sam je hematit mineral crvene boje te je najraširenija željezna ruda (Velde i Druc, 1999: 25). Njegova se ležišta u kontinentalnoj Hrvatskoj (Prilog 1) nalaze u raznim dijelovima poput

Samoborskog gorja, Petrove gore, Trgovske gore, ozaljskog kraja, Medvednice, Hrvatskog zagorja, Dilj gore i Papuka (S. Marković, 2002: 66-86).



Slika 3 Crveni pigment s ranoneolitičkog lokaliteta Cova del'Or u Španjolskoj. Pigment je skladišten unutar keramičke posude, a analize su pokazale da se sastoji od hematita, kalcita i kvarca (prema Domingo i sur., 2012: Figure 3).

Zagrijavanjem na temperaturu iznad 250 °C, žuti oker sastavljen od getita lako se destabilizira čime postaje hematit, odnosno pretvara se u crveni oker (Rosalie David i sur., 2001: 466; Siddall, 2018: 4; Velde i Druc, 1999: 26). Dokaze o korištenju te tehnike za dobivanje crvenog okera iz žutog teško je sa sigurnošću utvrditi u arheološkom materijalu (Siddall, 2018: 4). Upravo se tim problemom bavilo istraživanje provedeno na okeru s Tell el-Amarna u Egiptu u kojemu je utvrđeno da pigmenti žutog okera sadrže ugljik sa strukturom pravilne kristalne rešetke, dok se u crvenom okeru nalazi amorfnu ugljik što upućuje na dobivanje tog okera zagrijavanjem žutog okera pri čemu dolazi do promjene u strukturi ugljika (Rosalie David i sur., 2001: 466). Važnost upotrebe topline za dobivanje crvenog okera očituje se u tome što bi se ti pigmenti mogli smatrati prvim sintetski proizvedenim pigmentima (Siddall, 2018: 2).

Žuti oker u stalnu upotrebu dolazi s razdobljem neolitika, a ponajprije je raširen žuti oker bogat getitom, dok je u pojedinim područjima važan i žuti oker sastavljen od minerala iz

skupine jarosita (Rapp, 2009: 170; Siddall, 2018: 4, 9). Getit ($\text{FeO}(\text{OH})$) je jedan od najrasprostranjenijih željeznih minerala, a njegova boja varira od žute do smeđe (Rapp, 2009: 170; Velde i Druc, 1999: 25). Mineral getit čini veliki udio sastava željezne rude limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) koja nastaje trošenjem primarnih minerala željeza poput siderita, pirita i magnetita (Rapp, 2009: 64, 114). Ležišta limonita nalaze se diljem kontinentalne Hrvatske (Prilog 1), posebice u Hrvatskom zagorju, na Petrovoj gori, Trgovskoj gori, u okolici Ozlja, Posavini, na Moslavačkoj gori i Dilj gori (S. Marković, 2002: 66-86).

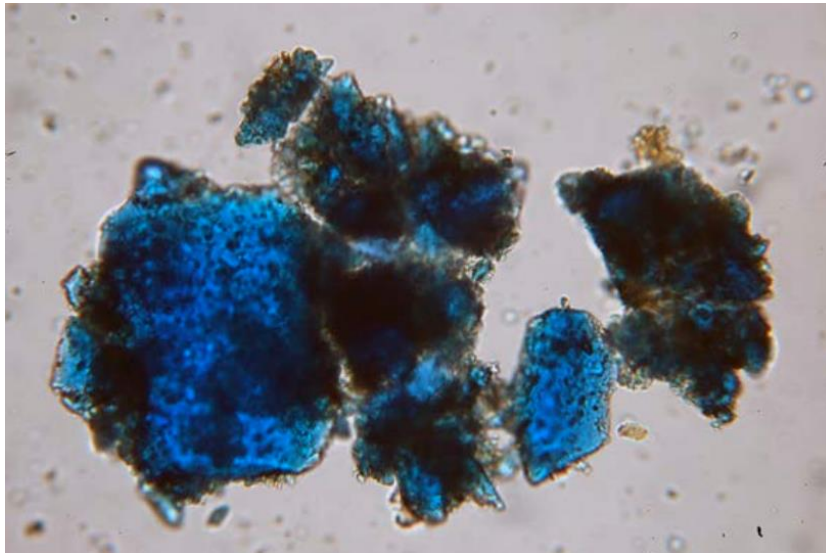
Crna boja anorganskog sastava mogla se dobiti na više načina. Jedan od njih je pomoću grafita, alotropske modifikacije ugljika kojim se dobivala crna ili tamnosiva boja (Goffer, 2005: 68-69). Drugi je način pomoću minerala manganova oksida i hidroksida poput hausmanita, manganita, piroluzita i romanekita (Siddall, 2018: 8-9). Manganovi oksidi prilikom zagrijavanja mijenjaju boju iz tamne, crne u svjetliju, sivu boju (Velde i Druc, 1999: 26). Crni oker nastajao je kao mješavina minerala sastavljenih od manganovih oksida i hidroksida s određenim udjelom željeznih oksida (Siddall, 2018: 8). Na temelju istraživanja špilja Lascaux i Ekain na Pirinejskom poluotoku utvrđeno je kako se u paleolitičkom stijenskom slikarstvu jednim dijelom koristio pigment bogat manganovim oksidima, a drugim dijelom drveni ugljen, čađa i pougljenjene kosti (Chalmin i sur., 2003: 1591; Siddall, 2018: 8). Istraživanje je pokazalo da se crni oker ponajprije koristio za slikanje, a drveni ugljen i čađa za crtanje, što je u skladu i s njihovim obilježjima jer je pigment od manganova oksida sjajniji i svjetliji (Chalmin i sur., 2003: 1591). Osim gore navedenih pigmenata crne boje, kod Egipćana i Rimljana zabilježena je upotreba pigmenta na bazi minerala galenita (PbS), posebice u kozmetici (Siddall, 2018: 24).

Uz crveni oker, drugi je važan crveni pigment nastajao na temelju minerala cinabarita. Cinabarit (HgS) ili rumenica, žarko je crveni mineral koji nastaje hidrotermalnom mineralizacijom u području ugaslih vulkana (Grdenić, 2001: 81; Siddall, 2018: 22). Cinabarit nije svjetlostalan, a njegova boja se s vremenom iz crvene promijeni u crnu (Rapp, 2009: 216). Povijesno važna velika ležišta cinabarita nalaze se u Španjolskoj i Kini, a u bližem području najznačajniji rudnici žive su u Idriji u Sloveniji i na Avali u Srbiji, dok Hrvatska ne obiluje cinabaritom te se važnija ležišta nalaze tek u Tršću kod Čabra u Gorskom kotaru i manjim dijelom u nanosu Ludvića, potoka u Samoborskom gorju (Prilog 1) (Domingo i sur., 2012: 883; Gajić-Kvašček, 2012: 1027; S. Marković, 2002: 93; Siddall, 2018: 22).

Bijeli se pigment najčešće dobivao od krede (CaCO_3) ili gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zahvaljujući njihovoj širokoj rasprostranjenosti na površini zemlje, dok je upotreba minerala

kaolinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) bila limitirana na manja područja zbog ograničene dostupnosti (Goffer, 2005: 68; Siddall, 2018: 20). Kaolinit je glavni sastojak gline kaolina poznate i pod imenom kineska glina (Goffer, 2005:492). Osim kao bijeli pigment, kaolin se upotrebljavao i uz hematit u crveno obojenim smjesama, posebice kod australskih Aboridžina i u portugalskom neolitiku (prema Siddall, 2018: 12).

Od minerala bakra, malahita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) i azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), dobiveni su prvi zeleni i plavi pigmenti (Goffer, 2005: 74-75; Siddall, 2018: 20). Upotreba tih pigmenata slabo je zabilježena u prapovijesnom arheološkom materijalu, a uzrok tome može biti što lako gube boju ukoliko su sitno drobljeni (Siddall, 2018: 14). Ipak, korištenje boja dobivenih od malahita i azurita evidentirano je na neolitičkom lokalitetu Çatal Hüyük (Slika 4) te se smatra jednom od njihovih ranijih upotreba (Siddall, 2018: 14).



Slika 4 Fotomikrografija azurita pronađenog u kontekstu pokopa na neolitičkom lokalitetu Çatal Hüyük u Turskoj (prema Siddall, 2018: Fig. 4).

Kasnije je u Starom Egiptu razvijena široka paleta boja uz koju je došlo do velikog razvoja i akumulacije znanja o dobivanju pigmenata. Stari su Egipćani zeleni pigment dobivali od minerala malahita i hrizokole ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), plavi od azurita, ultramarin su dobivali drobljenjem lazurita ($\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4, \text{S}, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{Cl}, \text{OH})_2$)¹, žuti pigment od žutog okera,

¹ Lazurit je mineral najpoznatiji kao sastavni dio metamorfne stijene *lapis lazuli* koja mu duguje svoju izrazito plavu boju (Goffer, 2005: 75). Osim od lazurita, *lapis lazuli* sastoji se i od kalcita i muskovita, bio je izuzetne vrijednosti, a njegova su povijesno najznačajnija ležišta u Afganistanu (Goffer, 2005: 75).

auripigmenta (As_2S_3)² i jarosita, crveni od crvenog okera, a bijeli od krede, gipsa, anhidrita i huntita (Grdenić, 2001: 80; Mahmoud, 2018: 1-2; Rapp, 2009: 213; Siddall, 2018: 20).

Daljnje se poznavanje pigmenata i njihovog sastava razvilo u antici, o čemu se može saznati iz djela Plinija, Teofrasta iz Erezosa, Vitruvija i Dioskorida iz Anazarba (Grdenić, 2001: 80-81; Rapp, 2009: 204). Jedan od tih pigmenata bila je zelena zemlja dobivena od seladonita, glaukonita i tinjca poput paragonita i muskovita (Grdenić, 2001: 80; Mahmoud, 2018: 1). Od minerala realgara ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$) dobivao se narančastocrveni pigment, od glaukofana plavi, a tamniji su se pigmenti dobivali od zemljanih pigmenata poput sijene i umbre (Goffer, 2005: 75; Grdenić, 2001: 81; Mahmoud, 2018: 1). Još se jedan crveni pigment dobivao od olovnih oksida (Pb_3O_4) na prirodan način pomoću minerala minija koji je vrlo rijedak, a umjetnim putem zagrijavanjem minerala litharga (PbO) uz obilan pristup zraka (Bersani i Lottici, 2016: 507; Grdenić, 2001: 81). S druge strane, minerali olova bili su i izvor bijele boje koja se mogla pronaći u prirodi ili dobiti izlaganjem olova korozivnim octenim parama (Bersani i Lottici, 2016: 507; Goffer, 2005: 68; Mahmoud, 2018: 2).

2.1.3. Sintetski pigmenti

Prirodni pigmenti u upotrebi su još od donjeg paleolitika, no sintetski pigmenti³ imali su drugačiju povijest upotrebe i proizvodnje. Iako se početak kemijskog sintetiziranja pigmenata ponajprije veže uz 19. stoljeće i industrijsku revoluciju, sam početak umjetnog dobivanja pigmenata može se pratiti još od prapovijesti (Arh-Lipovac, 1986: 264; Bersani i Lottici, 2016: 507; Siddall, 2018: 2). Vjerojatno je prvi sintetski pigment bio crveni oker dobiven zagrijavanjem žutog okera (Siddall, 2018: 2).

S razvojem znanja o pigmentima i napretkom u pirotehnologiji u vrijeme oblikovanja prvih civilizacija na području Plodnog polumjeseca i rijeke Nil, dolazi i do stvaranja novih sintetskih pigmenata poput egipatskog modrila ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) i egipatske zelene ($\text{CaSiO}_3 + \text{Cu}$ staklo), koji se proizvode od 3. tisućljeća pr. Kr. (Rapp, 2009: 203, Siddall, 2018: 18, 20). Od

² Auripigment poznat je i kao kraljeva žuta (eng. *king's yellow*), a zbog sjajnosti koja je odlikovala njegovu boju korišten je za izradu dekoracije na zidovima i lijesovima. Također, ponekad se dodavao okeru kako bi dobiveni pigment bio što sjajniji i njegova boja dublja, a najranija upotreba te višepigmentirane smjese utvrđena je u kompleksu hramova u Karnaku iz sredine 2. tisućljeća pr. Kr. (Mahmoud, 2018: 1).

³ Sintetske anorganske pigmente odlikuje osrednja moć bojenja, ali i velika pokrivenost, dok su, s druge strane, sintetski organski pigmenti velike moći bojenja i male pokrivenosti (LZMK, n.d.: „Pigmenti“).

tog se vremena može pratiti serijsko sintetiziranje pigmenata koji su kemijski i strukturalno odgovarali mineralima koji su se prirodno pojavljivali u prirodi (Siddall, 2018: 2).

Egipatsko modrilo iznimnog je povijesnog značaja na području sjeverne Afrike, Europe i Bliskog Istoka (Siddall, 2018: 18). Taj je pigment kemijskog naziva kalcijev-bakreni silikat, analogan slabo raširenom prirodnom mineralu kuprorivaitu (Bersani i Lottici, 2016: 507; Siddall, 2018: 18). Postupak sintetiziranja egipatskog modrila obuhvaća zagrijavanje bakra ili bronce uz prisutnost kvarcnog pijeska, kalcijevog karbonata i sode ili potaše, a česte razlike u recepturi mogu se utvrditi analitičkim tehnikama (Siddall, 2018: 18).

Uz egipatsko modrilo, drugi važni sintetski plavi pigmenti su svjetloplavo majansko modrilo koje su proizvodile Maje u pretkolumbovskom Meksiku i Hanovo modrilo sintetizirano u Kini (Goffer, 2005: 75; Siddall, 2018: 18). Tako je umjetno dobivanje pigmenata, osim u Egiptu, bilo razvijeno i u drugim dijelovima svijeta, posebice u Kini gdje se od 3. st. pr. Kr. proizvodi Hanovo modrilo ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) i Hanov purpur ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) (Bersani i Lottici, 2016: 507; Siddall, 2018: 18). Ta su dva pigmenta po svojem sastavu i načinu dobivanja vrlo slična egipatskom modrilu, ali je do razvoja obiju postupaka došlo samostalno (Siddall, 2018: 19). Hanov purpur i Hanovo modrilo identificirani su na figurama iz Terakotne vojske prvog kineskog cara Qin Shi Huang iz 3. st. pr. Kr., a Hanov se purpur u nekim dinastijama koristio i za ukrašavanje keramičkih posuda nakon pečenja (Siddall, 2018: 20).

Cinabarit se dobivao od minerala cinabarita (HgS), ali se mogao i sintetizirati jakim zagrijavanjem elementarne žive i sumpora u keramičkoj posudi čime bi nastajao vermilion (Siddall, 2018: 22). Kako je vermilion teško razlikovati od cinabarita prirodnog porijekla, ne može se utvrditi kada je sintetiziranje prvi puta primijenjeno, ali se njegovi počeci vežu uz drevnu Kinu (Bersani i Lottici, 2016: 507). Važnost vermilion je u velikoj vrijednosti žive i cinabarita, što znači da se i umjetno dobiveni pigment mogao razmjenjivati i imati veliku vrijednost (Siddall, 2018: 23).

Drugi važan umjetno proizveden crveni pigment dobivao se od oksida olova, a poznat je kao minij (Pb_3O_4) (Grdenić, 2001: 81; Mahmoud, 2018: 2). Minij nastaje zagrijavanjem olovne gljeđe uz obilan pristup zraka (Grdenić, 2001: 81). Od olova se dobivalo i olovno bjelilo koje bi moglo biti prvi pigment sintetiziran bez vatre (Grdenić, 2001: 84). Nije sasvim jasno je li olovno bjelilo otkriveno u Kini ili Grčkoj, ali je ono svakako pokazatelj razvitka vještina i kemijskog znanja (Grdenić, 2001: 84).

2.2. Načini pripreme pigmenta

Pigmenti se mogu pripremati na različite načine, uz korištenje različitih receptura i tehnika. Sastav pigmenta zbog toga, kao i zbog pripremanja u nesterilnim uvjetima, često varira i nije fiksiran (Siddall, 2018: 3). U tom su pogledu kemijske analize od velike pomoći jer omogućavaju dobivanje informacija o tvarima koje su prisutne i čine određenu smjesu pigmenta (Siddall, 2018: 3).

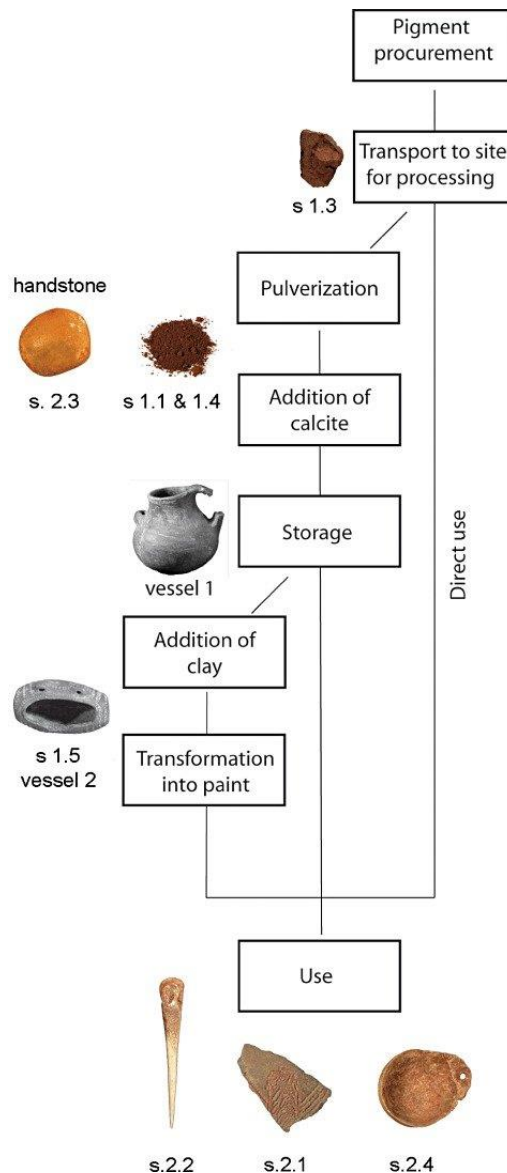
Priprema pigmenta sastoji se od više koraka tako da se može opisati kao lanac operacija (fra. *chaîne opératoire*) (Domingo i sur., 2012: 869). Prvi je korak u tom postupku nabava sirovina od kojih će se pigmenti dobivati. Tijekom neolitika postoji nekoliko općih modela pribavljanja sirovina koji prvenstveno ovise o tipu sirovine, a ti modeli obuhvaćaju samodostatan model, nabavu sirovine razmjenom, nabavu poluproizvoda razmjenom i nabavu gotovih proizvoda razmjenom (Šošić Klindžić, 2014: 185). Arnold (1980: 149) je u svojoj sintezi etnoloških istraživanja došao do zaključka da lončari glinu najčešće izravno pribavljaju u radijusu do 7 km od svoga boravišta i mjesta rada, dok se nabava pigmenta vrši na puno većim udaljenostima i to najčešće razmjenom. Uzrok je tome što su sirovine od kojih se pigmenti dobivaju općenito slabije rasprostranjene u prirodi od gline, a kod određenih vrsta pigmenta to je još više izraženo (Arnold, 1980: 149; Rice, 1987: 116).

Kako bi se od geološkog okera dobio pigment, potrebno ga je pripremiti, odnosno od njega dobiti homogenu smjesu (Siddall, 2018: 5). Prvo je potrebno izdvojiti veće nečistoće poput korijenja i drugih organskih tvari, nakon toga se drobi, a zatim se prosijava i/ili levigira (Siddall, 2018: 5). Prije razvitka modernih načina pripreme pigmenta, oni su bili usitnjavani pomoću rastirača i žrvnja ili mužara i tučka (Rapp, 2009: 202). Drobljeni pigment najčešće se sastoji od sitnih čestica veličine između 1 i 40 μm (Siddall, 2018: 1).

Tek se nakon dobivanja takve ujednačene smjese pigmentu dodaju medij ili vezivo koji omogućuju nastanak boje (Siddall, 2018: 1, 5). U tu su se svrhu kroz povijest upotrebljavale različite tvari: biljne gume, životinjska ljepila, ulja za sušenje, vosak, životinjska mast, kazein, jaja, krv, urin i slina (Goffer, 2005: 65; Rapp, 2009: 201; Siddall, 2018: 1). Dispergirani pigmenti zadržavaju svoja svojstva, a njihova ujednačena raspršenost vrlo je bitna za postizanje željene boje i njenog intenziteta (Rapp, 2009: 201).

Način na koji se pigment nanosi uvelike ovisi o njegovim prirodnim karakteristikama pa je tako za manganov oksid uobičajeno da se u obliku boje nanosi razmazivanjem, dok je za ugljen uobičajeno da se nanosi puhanjem kroz cjevasti instrument ili direktno bez usitnjavanja

(Chalmin i sur., 2003: 1595-1596). Slikanje je najčešće uključivalo upotrebu pomagala poput kista, komada tkanine, štapića ili jednostavno prstiju (Goffer, 2005: 66).



Slika 5 Pretpostavljeni lanac operacija za dobivanje pigmenata i proizvodnju boja na lokalitetu Cova de l'Or u Španjolskoj (prema Domingo i sur., 2012: Figure 11).

Sastavne dijelove lanca operacija dobivanja pigmenata zanimljivo je promotriti kroz saznanja s istraživanja ranoneolitičkog lokaliteta Cova de l'Or s Pirinejskog poluotoka (Slika 5). Prvi korak uključuje nabavu pigmenata, a ona je u slučaju hematita bila lokalna i relativno jednostavna, dok je pribavljanje cinabarita uključivalo više energije i znanja zbog udaljenih ležišta i potrebe za rudarenjem (Domingo i sur., 2012: 883). Pribavljeni pigment bilo je potrebno transportirati na mjesto obrade, a u nekim je slučajevima došlo do direktne upotrebe,

bez posebne pripreme pigmenta (Domingo i sur., 2012: 885). Ukoliko se njegova obrada nastavljala, pigment se usitnjavao pomoću rastirača i žrvnja (Slika 6), nakon čega bi uslijedilo dodavanje kalcita i kvarca te skladištenje (Domingo i sur., 2012: 885-886). Takva se smjesa mogla upotrebljavati samostalno ili se s dodatkom gline transformirala u boju što je utjecalo na metode nanošenja na površinu (Domingo i sur., 2012: 886). O pripremi i upotrebi pigmenta na tom, ali i drugim lokalitetima s tog područja, svjedoči niz arheoloških nalaza s tragovima crvenog pigmenta: sječiva i pločice, rastirač, koštana šila i igle, drvena žlica i keramičke posude (Domingo i sur., 2012: 885).



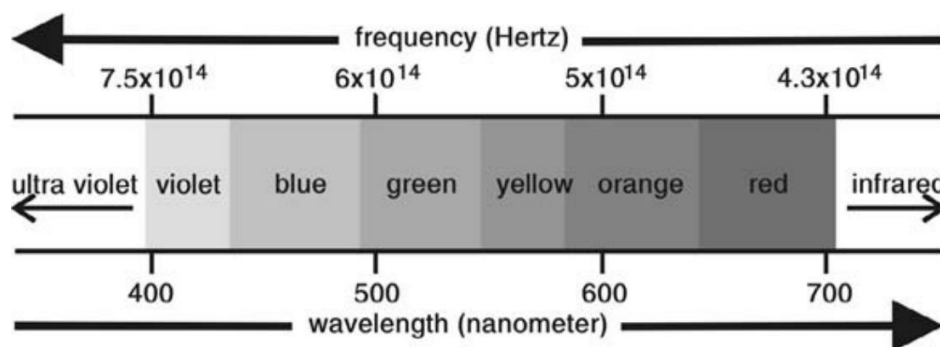
Slika 6 Žrvanj s tragovima crvenog pigmenta pronađen na lokalitetu Cova Fosca de la Vall d'Ebo u Španjolskoj. Detalj pokazuje uglačano crvenkasto područje nastalo pripremanjem pigmenta, kao i poneke duguljaste tragove oblikovane abrazijom (prema Domingo i sur., 2012: Figure 14).

2.3. Boje

Riječ boja u hrvatskom jeziku ima više značenja. Osim što se njome opisuje dojam koji na sluh ostavlja ljudski glas, kao i serije figura u igraćim kartama, ona se prvenstveno koristi za opisivanje vidnog osjeta (eng. *color*), ali i obojene smjese koja se nanosi na određenu podlogu (eng. *paint*) (Anić, 2006: 99).

Najvažnije svojstvo pigmenta je boja (eng. *color*), a način na koji ju vidimo ovisi o zračenju određene valne duljine i njegovu podražaju na prijamne mehanizme oka (LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Boja određenog tijela potječe od svjetlosti koju ono samo emitira, a u slučaju da

ono ne zrači vlastitu svjetlost, boja ovisi o apsorpcijskim sposobnostima njegove površine (Goffer, 2005: 63; LZMK, n.d.: „Boje“). Tako je neka tvar obojena bijelo ukoliko reflektira gotovo čitav spektar, crno u slučaju da ga apsorbira, dok je obojena kromatskim bojama ako selektivno apsorbira, odnosno reflektira elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina koje pripadaju vidljivoj svjetlosti, dakle u području 380-760 nm (Arh-Lipovac, 1986: 265; LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Svaki val posjeduje valnu duljinu i frekvenciju pa tako čovjek primjerice najviše frekvencije percipira kao ljubičastu, a najniže kao crvenu boju, dok se između njih nalazi spektar vidljive svjetlosti (Slika 7) (Goffer, 2005: 64).



Slika 7 Vidljivi spektar elektromagnetskog zračenja (prema Goffer, 2005: Fig. 15b).

Bijela, crna i siva pripadaju akromatskim bojama jer za razliku od kromatskih boja nemaju svoje karakteristično valno područje, nego ovisе o sposobnosti površine da jače ili slabije apsorbiraju sva valna područja bijele svjetlosti (LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Tvari sastavljene od molekula stabilne elektronske konfiguracije većinom su bezbojne, odnosno bijele, s druge strane, anorganske tvari sastavljene od iona prijelaznih elemenata te organski spojevi sa slabije vezanim elektronima uglavnom su obojene (Arh-Lipovac, 1986: 265).

Ljudsko oko ima sposobnost razlikovanja 160 različitih nijansa boja u vidljivom spektru (LZMK, n.d.: „Pigmenti“). Nijanse boja uređene su pomoću različitih kvalifikacijskih sustava od kojih se u arheologiji najčešće koristi Munsellov sustav klasifikacije boje (LZMK, n.d.: „Boje“). Koje će boje biti određeni pigment ovisi o apsorpciji određenih duljina valova, ali i o veličini, obliku i teksturi čestica te stupnju hidratacije (Rapp, 2009: 201). Tako primjerice, neki finije mljeveni pigment može imati manje intenzivnu boju (Rapp, 2009: 201).

Boja kao obojena tekuća smjesa (eng. *paint*) koja se nanosi na površinu čvrstog materijala može imati dekorativnu ili zaštitnu funkciju (Goffer, 2005: 65). Goffer (2005: 65) smatra da se takva smjesa u osnovi sastoji od pigmenta i veziva dispergiranih u mediju. Medij je sredstvo

koje određuje u kojoj je mjeri smjesa tekuća, što utječe na tehniku nanošenja smjese, kao i proces sušenja (Goffer, 2005: 65). Vezivo je tvar koja iz tekućeg prelazi u kruto stanje čime se čestice pigmenata bolje povezuju međusobno, ali i s površinom na koju je smjesa nanescena, a neki su primjeri takvih tvari biljne gume, životinjska ljepljiva i ulja za sušenje (Goffer, 2005: 65). Goffer (2005: 65) pojmove vezivo i medij objašnjava kao dvije različite vrste tvari sa specifičnim svojstvima, no u literaturi postoji neujednačena upotreba tih pojmova pa se u nekim slučajevima koriste kao istoznačnice (Siddall, 2018: 1) ili se koristi samo jedan od pojmova (Rapp, 2009: 201).

3. Počeci upotrebe pigmenata i simbolika boja

Ljudi su pigmente počeli upotrebljavati još u najstarijim prapovijesnim razdobljima. Tada su koristili pigmente koji su bili dostupni u njihovom okolišu, poput minerala okera i organskih materijala kao što su čađa i paljene kosti (Marey Mahmoud, 2018: 1). Može se pretpostaviti da su već i rani hominidi, prije razvoja simboličnog ponašanja i umjetničkog izražaja, zapažali i iz znatiželje prikupljali obojene minerale (Rapp, 2009: 203). Smatra se da je korištenje određenih materijala kao pigmenata usko povezano s kognitivnim sposobnostima, razumijevanjem apstrakcije i simboličnim ponašanjem (Rapp, 2009: 203).

Osim dekorativne upotrebe pigmenata, oni su korišteni i u medicinske i ritualne svrhe, posebice zbog magijskih i terapijskih svojstava koja su vezana uz određene boje (Rapp, 2009: 203). Također, određeni su se pigmenti mogli nanositi na tijelo te imati i sasvim utilitarnu upotrebu poput zaštite od insekata ili sunca koja se veže uz hematit (Karavanić, 2012: 40; Siddall, 2018: 5). Ipak, takva je upotreba pigmenata mogla imati i važnu ulogu vezanu uz identitet i pripadnost skupini, ali je to teško dokazati za prapovijesne zajednice (Karavanić, 2012: 40).

Pigmenti su zasigurno imali i važnu ekonomsku ulogu jer su neki od njih bili vezani uz određena područja, primjerice zbog ležišta rude iz koje su se dobivali, čime je potaknuta razmjena među zajednicama, a koja se mogla razviti u raširenu mrežu razmjene i trgovine (Rapp, 2009: 203). S vremenom se povećavala upotreba različitih pigmenata, a paleta boja postajala je sve raznolikijom čemu se velikim dijelom može zahvaliti utjecaju s područja Plodnog polumjeseca, Egipta, Kine i Grčke (Grdenić, 2001: 80; Rapp, 2009: 203).

Zahvaljujući napretku u pripremi pigmenata i pirotehnologiji, razvijaju se novi načini proizvodnje čime dolazi do stvaranja sintetskih pigmenata (Rapp, 2009: 203). Početak proizvodnje pigmenata u industrijskom smislu veže se uz 18. stoljeće nove ere i otkriće berlinskog modrila, kromovog žutila i kobaltovog modrila (Arh-Lipovac, 1986: 264). Veliki napredak u proizvodnji ostvaren je u 20. stoljeću kada počinje sintetiziranje i primjena mnogih novih i kvalitetnih pigmenata poput cinkovog oksida, titanovog oksida, olovog titanata i kadmijevog crvenila (Arh-Lipovac, 1986: 264).

3.1. Rani tragovi upotrebe pigmenata

Najraniji tragovi upotrebe pigmenata vežu se uz razdoblje paleolitika kada se pigment koristio u sklopu prijenosne i stijenske umjetnosti, kao i ukopa (Petru, 2006: 204). Jedan od najstarijih nalaza koji svjedoči o vrlo ranim počecima upotrebe pigmenata je figurica iz Tan-Tana u Maroku koja se datira oko 400 000 godina prije sadašnjosti, odnosno u donji paleolitik (Bednarik, 2003; Petru, 2006: 204). Bednarik (2003) pretpostavlja da je odabrana zbog svog, po prirodi, antropomorfnog oblika, nakon čega je dorađena ljudskom rukom i ukrašena crvenim okerom. Moguće je da je upravo ta obojena figurica pokazatelj ranog razvoja simboličnog ponašanja, no to je teško konačno dokazati (Karavanić, 2012: 34).



Slika 8 Komadi okera iz špilje Blombos s urezanim apstraktnim linijama (prema Helm i sur., 2019: Fig. 6).

Postoje i drugi dokazi o upotrebi pigmenata u donjem paleolitu, kao što su nalazi tragova okera ili pak komada hematita i drugih minerala korištenih za bojenje koji su pronađeni na nizu ašelejenskih lokaliteta na prostoru Afrike, Azije i Europe (Barham, 2002). Najveći uzorak pronađen je na lokalitetu Twin Rivers u Zambiji gdje su se željezni i manganovi minerali sustavno prikupljali i obrađivali prije više od 200 000 godina (Barham, 2002: 186). Takva se tradicija upotrebe pigmenata na prostoru Afrike nastavila i u srednjem kamenom dobu, primjerice u špilji Blombos u Južnoj Africi (Barham, 2002: 189; d'Errico i sur., 2003; Helm i sur., 2019; Siddall, 2018: 6). Tamo je u sloju, koji se datira oko 75 000 godina prije sadašnjosti, pronađeno oko 8000 komada okera, od kojih su neki imali apstraktne gravure (Slika 8) te se smatraju dokazom za simbolično ponašanje (d'Errico i sur., 2003: 4). Osim okera, kao

dokazi upotrebe pronađeni su i žrvnjevi, palete i školjke vrste *Haliotis speciosa* za koje je moguće da su korištene za skladištenje pigmenata (Siddall, 2018: 6).

S druge strane, u donjem paleolitiku Euroazije pigmenti se upotrebljavaju sporadično i veća upotreba počinje tek s neandertalcima u srednjem paleolitiku te Barham (2002: 189) ističe kako je kod njih naglasak na manganovom dioksidu, a ne željeznim oksidima i da se upotrebljavaju u manjoj mjeri, nego kod njihovih afričkih suvremenika. Na koje su sve načine i iz kojih razloga neandertalci upotrebljavali pigmente nije sa sigurnošću utvrđeno, ali se pretpostavlja da su uz predmete bojili i lice ili tijelo (Karavanić, 2012: 40). Je li bojenje tijela u tom slučaju bilo praktične naravi (npr. zaštita od sunca ili insekata) ili simbolično (pripadnost skupini ili dio rituala), ostaje upitno (Karavanić, 2012: 40). Iako je danas sve više pobornika i primjera simboličnog ponašanja, u određenoj mjeri u znanstvenoj je zajednici i dalje prisutan klasičan prijepor između zagovornika upotrebe pigmenata kod neandertalaca u simbolične svrhe, među kojima su se isticali radovi A. Leroi-Gourhana i A. Marshacka, dok su P. G. Chase i H. L. Dibble smatrali da nema dovoljno dokaza da bi se te teze potvrdile (Hovers i sur., 2003: 493; Karavanić, 2012: 40). Tako primjerice, nalaz mamutovog kutnjaka prekrivenog okerom s nalazišta Tata u Mađarskoj može upućivati na simboliku, ali ga je teško promatrati kao dio simboličnog sustava jer u tom slučaju treba postojati više istih ili sličnih nalaza (Karavanić, 2012: 40; Petru, 2006: 204).

Nalazi pigmenata u sklopu musterijena najčešće se vežu uz staništa, a rjeđe uz ukope (Karavanić, 2012: 41). Ipak, nalazi iz špilje Quafzeh u Izraelu proturječe toj tvrdnji. Na tom su lokalitetu pronađeni fragmenti okera i tragovi njegove upotrebe povezani s ukopima, a koji svjedoče o razvijenom društvenom i simboličnom konstrukt (Hovers i sur., 2003: 510). Tako se na špilju Quafzeh može gledati kao na prototip simboličnog ponašanja upotrebom okera kod ukopa što će u gornjem paleolitiku postati raširena pojava (Hovers i sur., 2003: 510; Karavanić, 2012: 111).

Jedna od odlika gornjeg paleolitika je raširena pojava bogatih ukopa koji se javljaju diljem Europe (Karavanić, 2012: 109). U takvim su ukopima česti nalazi osobni ornamenti poput nakita, najčešće perli, izrađenog od kosti, kamena, školjki, zuba i bjelokosti, a važan je faktor i upotreba okera (Karavanić, 2012: 109). Upotreba okera pri pokapanju posebice se veže uz područja u kojima stijenska umjetnost nije znatno zastupljena ili ne postoji, iako se tragovi okera tijekom istraživanja pronalaze na kostima, smatra se da se oker pri ukopu nalazio na odjeći ili tkanini kojom je tijelo pokojnika bilo omotano (Siddall, 2018: 7).

Razlog zbog kojeg su takvi bogati ukopi s upotrebom pigmenata bitni je taj što impliciraju važne društvene i kulturne promjene te ruše predrasude o lovcima-sakupljačima

kao „manje naprednim“ ljudima. Jedan od poznatijih gornjopaleolitičkih ukopa s tragovima okera pronađen je na gravetijenskom nalazištu Krems-Wachtberg u Donjoj Austriji (Karavanić, 2012: 115). Riječ je o 27 000 godina starom dvojnomo ukopu dojenčadi prekrivenih crvenim okerom i s priloženim ukrasima izrađenima od bjelokosti, a cijeli je grob bio pokriven mamutovom lopaticom (Karavanić 2012: 115, 116).

Upotreba crvenog okera pri pokapanju nastavila se i u mezolitiku, čemu primjerice svjedoče ukopi s nalazišta uz Dunav u Đerdapu na granici Srbije i Rumunjske, a koja pripadaju kulturi Lepenskog vira⁴ (Borić, 2016: 110; Karavanić, 2012: 112; Srejović, 1979). Oker kao dio pogrebnog rituala zabilježen je kod manjeg broja ukopa na nalazištima Vlasac, Icoana i Schela Cladovei (Srejović, 1979: 52). Kod dojenčadi je cijelo tijelo bilo posipano okerom, dok je kod odraslih bilo posipano samo područje trbuha i glave (Srejović, 1979: 52).

Pojavi okera u grobovima često se pridaje simbolično značenje poradi njegove moći transformacije koja mu omogućava da paljenjem prijeđe iz žute u crvenu ili ljubičastu boju (Petru, 2006: 206). Osim s krvi i životom, odnosno smrću, crvena se boja povezuje i sa ženstvenošću zbog promjena koje žensko tijelo prolazi kroz trudnoću pa se tako objašnjava nanošenje okera na gornjopaleolitičke figurice: Venera iz Mauerna, Venera iz špilje Grimaldi, Venera iz Willendorfa i Venera iz Laussela (Karavanić, 2012: 111, 112; Petru, 2006: 206).

Svojevrsni procvat i širenje stijenskog slikarstva i upotrebe pigmenata dolazi s naglim razvojem simboličnog ponašanja u gornjem paleolitiku (Petru, 2006: 204). Upotreba vizualnih prikaza javlja se u društvu koje je spremno komunicirati kroz simbole i njima prenositi informacije te kao takvo čini sastavni dio paketa „modernog ponašanja“ (Petru, 2006: 204). Nakon prvih pronalaska tragova stijenske umjetnosti u Europi u španjolskoj špilji Altamiri 1879. godine, šira javnost nije bila spremna prihvatiti ideju o umjetnosti u paleolitiku jer ideja o paleolitičkim ljudima kao ljudima sposobnima izraditi kvalitetna umjetnička djela nije bila široko prihvaćena, a do značajne promjene u razmišljanju dolazi tek nekoliko desetaka godina kasnije (Karavanić, 2012: 84). Od prvih otkrića pa do danas formuliran je niz teorija koje su pokušale objasniti svrhu stijenske umjetnosti, no ona i dalje ostaje nerazriješena jer nijedna teorija, od larpurlartističkog pristupa pa do teorije šamanizma, nije uspjela obuhvatiti sve aspekte paleolitičke umjetnosti (Karavanić, 2012; Rukavina, 2012).

⁴ Jedan dio autora kulturu Lepenskog vira pripisuje mezolitiku, a drugi, predvođeni Dragoslavom Srejovićem, smatraju da ona pripada protoneolitiku zbog mezolitičkog tipa gospodarstva utemeljenog na lovu i ribolovu s jedne, a materijalne kulture i sjedilačkog načina života tipičnom za neolitik s druge strane (Težak-Gregl, 2011: 71, 72).



Slika 9 Prikaz kozoroga s vertikalnim linijama i trokutastim znakovima iz Romualdove pećine (prema Ruiz-Redondo i sur., 2019: Figure 4).

Iako je dugo vremena sva pažnja vezana uz stijensko slikarstvo bila usmjerena prema jugozapadnoj Europi, recentna su istraživanja dosad zanemarivanih područja pokazala da je ona globalni fenomen (Ruiz-Redondo i sur., 2020: 426). Savršen primjer je Hrvatska jer su dosada jedini pronađeni tragovi prisutnosti paleolitičke stijenske umjetnosti na njenom prostoru prikazi iz Romualdove pećine, koje je 2010. godine otkrio D. Komšo (Ruiz-Redondo i sur., 2019; 2020). Izrađeni su od crvenog okera, a najpoznatiji su oni koji prikazuju kozoroga (Slika 9), bizona i antropomorfne figure (Ruiz-Redondo i sur., 2019).

Istraživanja stijenske umjetnosti pokazala su da su se za izradu gravura koristili različiti tipovi alatki, odbojci pa čak i komadi drveta (Rukavina, 2012: 43). S druge strane, kod slikanja je cilj nanijeti pigment na željenu površinu za što se smatra da je korišten niz različitih tehnika – od direktnog crtanja po površini i crtanja prstima prethodno umočenima u obojenu smjesu pa do upotrebe kistova i ispuhivanja smjese direktno iz usta ili pak kroz instrument poput cjevčice (Rukavina, 2012: 43, 44).

Tragovi slikanja iz paleolitika koji su ostali sačuvani, najvećim se dijelom sastoje od pigmentata anorganskog sastava (Rukavina, 2012: 44). Crvena se boja najčešće dobivala od hematita i okera, crna od oksida mangana, a bijela od kaolina i ilita (Petru, 2006: 205; Rukavina

2012: 44). Uz okside mangana, za slikanje crnom bojom koristio se i drveni ugljen, ali su prikazi izrađeni njime mnogo slabije očuvani jer on ne prodire u strukturu podloge (Petru, 2006: 205; Rukavina, 2012: 45). Osim za crvenu boju, oksidi željeza korišteni su i za dobivanje žute i ljubičaste boje, a miješanjem s crnim pigmentom nastajala je smeđa boja (Rukavina, 2012: 44).



Slika 10 *Chinese horse* iz Lascauxa (prema Graziosi, 1956: Tav. 182, citirano prema Petru, 2006: 205).

U paleolitičkom stijenskom slikarstvu dominiraju prikazi izrađeni u crnoj i crvenoj boji, ali u sam vrh pripada i bijela boja koja je često previđena iz više razloga (Petru, 2006: 204). Kao što je to kod primjera u špilji Lascaux (Slika 10), jedan je razlog mogao biti ostavljanje dijela prikaza neobojenim jer je stijena u pozadini već bijele boje (Petru, 2006: 204). S druge strane, samo se pigmenti mineralnog porijekla mogu dobro sačuvati kroz tisuće godina, dok organski pigmenti uglavnom ranije propadaju (Petru, 2006: 204). To bi mogao biti i jedan od razloga dominacije crvene i crne boje jer je moguće da su se druge boje dobivale od biljaka i životinja, a neke je boje i teško proizvesti (Petru, 2006: 204).

Uz pigmente su se dodavale određene tvari poput feldspata, biotita, talka, bjelanjka, krvi ili urina, a te su supstance utjecale na promjenu tona boje, služile su za povezivanje ili pak povećavale izdržljivost smjese (Petru, 2006: 205). Recepti za pripremu smjesa su se možda mijenjali kroz vrijeme ili među skupinama, ali postoji mogućnost da su promjene bile sezonske ili su ovisile o društvenoj prilici o kojoj se radilo (Petru, 2006: 205). Iako malobrojni, u slovenskom paleolitiku postoje dokazi o upotrebi pigmenata, točnije o njegovoj pripremi.

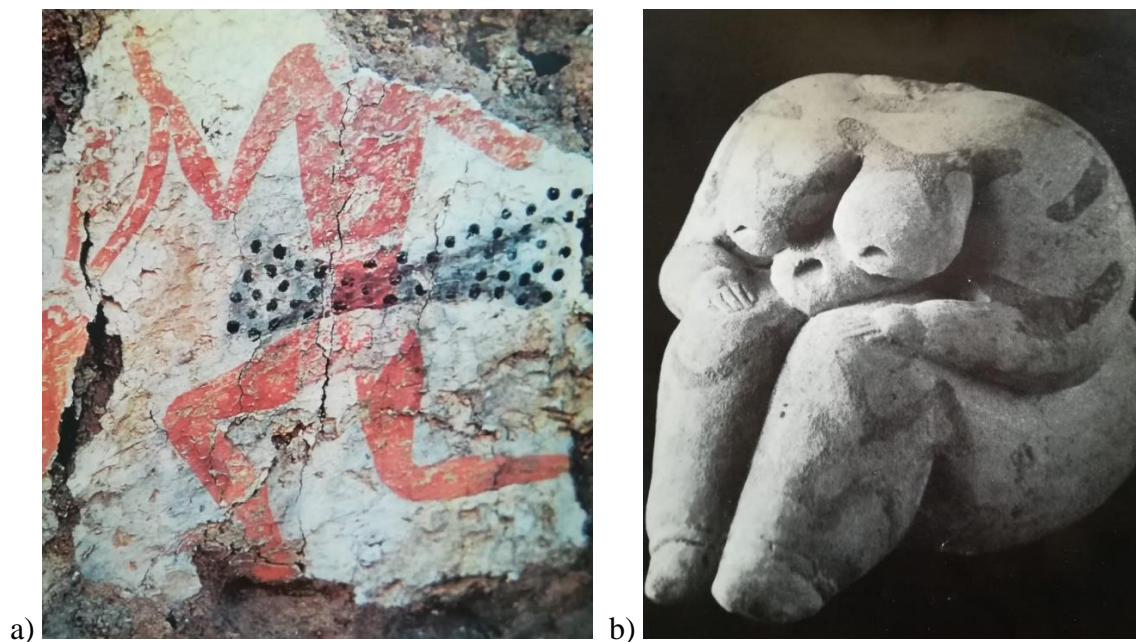
Naime, u Ciganskoj jami, Lukenjskoj jami i Poljšiškoj cerkev pronađeni su žrvnjevi s tragovima okera koji svjedoče o njegovoj pripremi (Petru, 2006: 207).

3.2. Upotreba pigmenata u neolitiku

Pigmenti su u paleolitiku, među ostalim, korišteni pri pokapanju, a sličnosti s takvom upotrebom u neolitiku mogu se prikazati na primjeru lokaliteta Çatal Hüyük u južnoj Anatoliji (Karavanić 2012: 111). Na tom su lokalitetu lubanje pokojnika bojene crvenim okerom, dok su u samo nekoliko slučajeva obojene i druge kosti tijela (Mellart, 1967: 207). Osim okera, u nekim je grobovima zamijećeno nanošenje zelenog malahita i plavog azurita na tijelo, a posebice na lice i vrat pokojnika (Mellaart, 1967: 208). Razlika između tih grobova i onih s tragovima upotrebe okera je da su grobovi s okerom siromašniji priložima, uglavnom se radi o osobama ženskog spola te su mjesta ukopa u svetištima, a ne u kućama (Mellaart, 1967: 207, 208).

Koji je odnos upotrebe i simbolike pigmenata, posebice okera, pri pokapanju u paleolitiku i neolitiku javlja se kao vrlo zanimljivo pitanje, ali se na njega teško može odgovoriti jer se radi o usporedbi zajednica s vrlo različitim gospodarskim sustavima, a upravo oni vrše velik utjecaj na to kako ljudi shvaćaju smrt (Durman, 2009).

Lokalitet Çatal Hüyük dobar je primjer za proučavanje upotrebe pigmenata jer se vidi kako je on obuhvaćao mnogo više sfera života od rituala vezanih uz pokapanje pokojnika. Tragovi bojenja pronađeni su kao slike na zidovima kuća (Slika 11a), na keramičkim figurama (Slika 11b), košarama i keramičkim posudama, ali se može pretpostaviti da su se koristili i za bojenje tekstila, lica i tijela (Mellaart, 1967: 131). Određene boje dobivale su se od različitih vrsta pigmenata: crvena, žuta i smeđa od željeznih oksida, odnosno okera, druga nijansa crvene boje od cinabarita, plava od azurita, zelena od malahita, siva od galenita, ljubičasta od manganovih spojeva, crna od čađe, a bijeli zidovi izrađivali su se od vapna (Mellaart, 1967: 131; Siddall, 2018: 23). Pigmenti su prvo mrvljeni u mužaru, a kasnije su nanošeni pomoću kistova i tkanina umočenih u obojenu smjesu (Mellaart, 1967: 131).



Slika 11 Primjeri upotrebe pigmenata na lokalitetu Çatal Hüyük: a) prikaz lovca s istočnog zida svetišta A.III.1; b) keramička figura "božice" oslikana floralnim motivima (prema Mellaart, 1967: XIII i plate 79).

Tijekom neolitika dolazi do promjena u upotrebi pigmenata. Promjena prvo dolazi kada se prikazi, koji su se u paleolitiku mogli pratiti na zidovima špilja, premještaju na zidove kuća, kao što je to slučaj kod anatolskih lokaliteta. U kasnijim fazama neolitika oker se više ne nanosi na kosti pokojnika, a prikazi sa zidova u sažetijem i stiliziranijem obliku prelaze na keramiku (Durman, 2009: 247; Mellaart, 1967: 176). A. Durman (2009: 247) smatra da upravo zbog toga u starčevačkoj kulturi nema upotrebe okera pri pokapanju, ali zadržavanje utjecaja crvene boje prepoznaje na primjeru grobova 2 i 3 s nalazišta Vinkovci – Hotel gdje su kosti pokojnika pronađene na ulomcima crvene keramike.

U neolitiku dolazi do upotrebe šireg spektra pigmenata, ali npr. oker koji je bio izuzetno važan u paleolitiku i dalje zadržava gotovo centralnu ulogu (Siddall, 2018: 7). Posebice se ističe upotreba crvenih pigmenata koja je pomno istražena na primjeru ranoneolitičkog arheološkog materijala s mediteranske obale Pirinejskog poluotoka. Naime, analize su pokazale da se ponajprije upotrebljavao lokalni hematit, no zabilježena je i upotreba cinabarita kojeg je bilo teže nabaviti (Domingo i sur., 2012: 870). Zbog toga je oblikovana teza o mogućoj različitoj upotrebi tih pigmenata, posebice uzevši u obzir statusnu i simboličnu vrijednost koja se često pripisuje cinabaritu, ali je moguće da je korišten zbog svojih antiseptičkih svojstava ili kao konzervans (Domingo i sur., 2012: 883, 885).



Slika 12 Slikani keramički proizvodi Cucuteni-Tripolye kulture (prema Bugoi i sur., 2008: Figure 1).

Cucuteni-Tripolye kultura poznata je po bogatim motivima sa spiralom kao centralnim motivom, a za slikanje su se koristile različite boje: crna, bijela i crvena (Slika 12) (Bugoi i sur., 2008: 196). Na slikanoj keramici iz A3 faze Cucuteni-Tripolye kulture pronađene na lokalitetima Poduri i Izvoare u Rumunjskoj provedene su analize metodom SR-XRD-om, a pokazale su da je smjesa kojom se slikalo bila izrađena od drobljenog minerala u suspenziji vode i gline koja se nanosila kao slip (Bugoi i sur., 2008: 197). Željezni oksidi poput hematita koristili su se za dobivanje crvene boje, kalcijev karbonat za bijelu boju, dok se crna dobivala od minerala mangana i željeza (eng. *jacobsite*, Fe_2MnO_4 , i magnetit), ovisno o načinu pečenja (Bugoi i sur., 2008: 198).

Crni pigmenti korišteni su i u drugim neolitičkim kulturama na Balkanu pa su tako analize pokazale da se na lokalitetu Sitagroi u sjevernoj Grčkoj upotrebljavao grafit, posebice za postizanje sjaja i refleksije na površini posuda (Rapp, 2009: 215). Grafit se upotrebljavao i u sklopu Starčevo-Çris kulturnog kompleksa na području Oltenije u jugozapadnoj Rumunjskoj, a pretpostavlja se da se pribavljao iz ležišta u sjevernoj Bugarskoj (Constantinescu i sur., 2007: 287). Na području Oltenije je osim grafita, na lokalitetu Sălcuța, utvrđena upotreba manganovog minerala piroluzita, što je posebno zanimljivo jer se bogata ležišta tog minerala nalaze u sjevernoj Grčkoj, a to upućuje na moguć razvoj primitivnih trgovačkih odnosa među različitim grupama i regijama (Constantinescu i sur., 2007: 285). Upravo su ležišta piroluzita u sjevernoj Grčkoj imala važnu ulogu u razvoju atičke keramike kada dolazi do velikog napretka u tehnici oslikavanja i pečenja keramičkih proizvoda (Constantinescu i sur., 2007: 285; Rapp, 209: 210).

Do važnih se spoznaja o upotrebi pigmenata u području bliskom kontinentalnoj Hrvatskoj došlo na lokalitetu Vinča kod Beograda u Srbiji. Na tom je eponimnom lokalitetu vinčanske kulture analizama⁵ utvrđena upotreba dviju vrsta pigmenata crvene boje – cinabarita i crvenog okera (Gajić-Kvašćev i sur., 2012: 1032; Mioč i sur., 2004: 845). No, ta su dva pigmenta korištena na drugačiji način. Dok su se crvenim pigmentom na bazi hematita nakon pečenja izvana oslikavale keramičke posude, tragovi cinabarita pronađeni su s unutrašnje strane posuda, ali ne kao ostaci ukrašavanja, nego pripreme i skladištenja cinabarita (Mioč i sur., 2004: 846). Smatra se da se cinabarit s lokaliteta Vinča prikupljao u 20 kilometara udaljenom rudniku Šuplja stena na obroncima Avale (Mioč i sur., 2004: 843, 846).



Slika 13 Keramička posuda s lokaliteta Pločnik ispunjena drobljenim cinabaritom (prema Gajić-Kvašćev i sur., 2012: Fig. 2).

Drugi vinčanski lokalitet na kojemu su otkriveni izvanredni dokazi o upotrebi cinabarita je Pločnik na jugu Srbije. Na lokalitetu Pločnik cinabarit se kao pigment upotrebljavao za oslikavanje keramičkih figurica (Gajić-Kvašćev i sur., 2012: 1032). Tragovi cinabarita na tom su lokalitetu najstariji dokaz njegove upotrebe na Balkanu, a datiraju se na prijelaz iz 6. u 5. tisućljeće pr. Kr. (Gajić-Kvašćev i sur., 2012: 1032). U Pločniku je pronađena i keramička posuda ispunjena prahom crvene boje (Slika 13) za koji su XRPD-ovi analize pokazale da je cinabarit s tragovima kristala kvarca (Gajić-Kvašćev i sur., 2012: 1032). Upravo je prisutnost

⁵ Provedene analize obuhvaćaju micro-Raman, spektroskopiju infracrvenog zračenja (IR) i rendgensku difrakciju u prahu (XRPD), a analizirani su keramički ulomci (lončarska smjesa i tragovi pigmenata pronađeni na površini) i primjerak rude iz Šuplje stene (Mioč i sur., 2004: 844-846).

kvarca bitna jer dokazuje da se pigment dobivao drobljenjem rude, a ne toplinskim postupcima kako su smatrali M. Vasić i A. Durman⁶ (Gajić-Kvašćev i sur., 2012: 1032).

3.3. Značenje i uloga pojedinih boja

U počecima upotrebe pigmenata vezanima uz stijensko slikarstvo javljaju se tri glavne boje: crna, bijela i crvena (Petru, 2006: 203). One se vežu i uz prvi stup u razvoju temeljnih termina za pojedine boje prema kategorizaciji B. Berlina i P. Kayja⁷ koju su iznijeli na temelju proučavanja termina za boje u različitim jezicima (Hovers i sur. 2003: 492-493; Petru, 2006: 203). To ukazuje na njihovu važnost i sveprisutnost u čovjekovom životu od najranijih početaka čovječanstva, koje se mogu pratiti sve do danas.

Jezik se smatra najrazvijenijim sustavom simbola, ali kako nema pisanih zapisa iz prapovijesti, proučavanje i razumijevanje ponašanja ljudi u tom je razdoblju ograničeno na sačuvane materijalne ostatke i ono što se iz njih može iščitati (Hovers i sur. 2003: 491). Unutar te kategorije javljaju se pigmenti i boje kojima se pripisuje simbolično značenje (Hovers i sur. 2003: 491). Etnoarheološka istraživanja provedena u cijelome svijetu pokazala su da odabir boja nije slučajna, nego su određene boje s razlogom u upotrebi u nekoj zajednici, a njihova je važnost izražena u ritualnom i u utilitarnom kontekstu (Hovers i sur. 2003: 492).

⁶ Naime, A. Durman je na temelju promišljanja M. Vasića razvio tezu o industriji cinabarita u vinčanskoj kulturi (Durman 1988). Na lokalitetu Vinča su u svim slojevima pronađeni grumeni minerala cinabarita te neobične peći u kojima se on mogao pržiti, a čime bi se kondenzacijom i kapanjem s kupole peći izdvojila živa koja bi tada otekla van zahvaljujući kosom nagibu njenog dna (Durman 1988: 3). Dobivena bi se živa potom mogla koristiti za amalgamiranje zlata što je postupak pri kojem bi nastala tekuća smjesa koja bi se nanijela na posudu, a nakon izlaganja temperaturi od 360 °C živa bi isparila i samo bi ostao zlatni ukras (Durman 1989: 6). Nedostatak ove teze je što vinčanska kultura nema zlatne nalaze pa se dobivanje žive ne može povezati s njegovom upotrebom, što je A. Durman objasnio nedostatkom nalaza i proizvodnjom žive radi opskrbljivanja tragača za zlatom i kasnije stanovnika Varne i drugih susjednih područja koja su izrađivala zlatne predmete (Durman 1988: 4, 5, 7). Ta je teorija opovrgnuta jer su analize uzoraka peći iz Vinče pokazale odsutnost žive, a tragovi crvene boje potječu od hematita (Gajić-Kvašćev i sur., 2012: 1032).

⁷ Jedno od temeljnih djela napisanih na temu doživljaja i kategorizacije boja u različitim društvima je knjiga *Basic Color Terms: Their Universality and Evolution* koju su 1969. godine napisali američki antropolog Brent Berlin i lingvist Paul Kay (Petru, 2006: 203). Ubrzo nakon objave, postala je neizostavan dio literature u proučavanju boja, a dosad je doživjela i brojne revizije te kritike.

Okruženje u kojemu čovjek živi i svakodnevne aktivnosti kojima se bavi, utječu na to koje boje smatra važnima pridajući im više pažnje i razlikujući različite tonove (Petru, 2006: 203). Tako su doživljaj i kategorizacija boja uvjetovani iskustvom i okolnostima u kojima pojedinac, ali i šira zajednica odrastaju i žive.

Čovjek boje doživljava kroz svoja osjetila, tako da je način na koji određena boja djeluje na njega povezan sa svojstvima koja se pripisuju pojedinim bojama (Petru, 2006: 204). Tako neke boje mogu utjecati smirujuće, dok druge imaju sasvim drugačije djelovanje, što ih čini učinkovitim simbolima (Petru, 2006: 204). Na temelju psihofizičkog djelovanja boja, neke od njih poput crvene, narančaste i žute mogu se smatrati toplima, neke poput plave i ljubičaste hladnima (LZMK, n.d.: „Boje“).

Neki su pigmenti poznati po promjeni boje nakon paljenja, tako oker prijelazi iz žute u crvenu ili ljubičastu boju, a primjerice žuti getit u crveni hematit (Petru, 2006: 206). Transformacija boje, ali i hladnoće u toplinu, tame u svjetlo i gline u keramiku, izazvane su vatrom koju predstavlja crvena boja (Petru, 2012: 1717). Ukoliko se crvena boja promatra kao simbol za transformaciju, može se objasniti i njeno korištenje na paleolitičkim Venerama zbog promjena koje žensko tijelo doživljava tijekom trudnoće (Petru, 2006: 203; 2012: 1718).

Druga interpretacija vezana uz moć transformacije odnosi se na smrt, čime se objašnjava česta pojava okera u grobovima (Petru, 2006: 206; Rapp, 2009: 209). A. Durman (2009: 235) naglašava važnost razumijevanja i odnosa prema smrti u organizaciji života kod svih zajednica, a na primjeru lokaliteta Çatal Hüyük i naselja kulture Lepenski vir, objašnjava teoriju o simboličkoj boji i motiva duboko utemeljenoj u oprečnosti života i smrti. Kao što je već ranije spomenuto, dio populacije, točnije 3% od ukupnog broja pokojnika na lokalitetu Çatal Hüyük je pri pokapanju posuto okerom, a na Vlascu čak 10% (Mellaart, 1967: 207; Srejić, 1979: 52). Crvena boja povezuje se s krvlju i životom, dok je bijela boja smrti, ali i kostiju (Durman, 2009: 243, 244). Zbog toga se javlja teorija da su bijele kosti bojene crveno kako bi se ubrzalo oživljavanje, a paralele su pronađene i u arhitekturi jer se u oblikovanju podnica i zidova, te crveno ili bijelo obojenih premaza i prikaza na zidovima može vidjeti kontrast crvene i bijele boje (Durman, 2009: 243). Zanimljivo je da A. Durman prati i daljnji razvoj ove simbolike pa se tako u kasnijim fazama neolitika važnost školjke *Spondylus gaederopus* i njeno prilaganje u grobove može povezati upravo sa simboličnim odnosom bijele i crvene boje jer je njena ljuska bijele, a jezgra crvene boje (Durman, 2009: 248). S druge strane, u eneolitiku dolazi do velikih promjena u gospodarstvu i upotrebi metala pa novi statusni simbol postaju predmeti izrađeni

od zlata, a zbog njihove postojanosti zlatna boja postaje simbolom vječnosti (Durman, 2009: 249, 250).

Etnoarheološka istraživanja provedena na modernim zajednicama Bušmana iz pustinje Kalahari, australskih Aboridžina i zajednica koje žive na sjeverozapadnoj obali Tihog oceana i jugozapadu SAD-a, također upućuju na veliku simboličnu povezanost crvenog okera s plodnošću, vitalnošću i rađanjem, odnosno ponovnim rađanjem (Siddall, 2018: 6).

Crvenoj se boji često pripisuje simbolično značenje života, no generalizirajući tu hipotezu dolazi do zanemarivanja raznolikosti i različitosti kulturnih grupa kroz vrijeme i prostor zbog čega treba s oprezom pristupati takvim i sličnim zaključcima (Rapp, 2009: 209). Ista boja može imati sasvim različito značenje ovisno o kulturnom kontekstu pa tako crvena u jednoj kulturi može označavati život, a u drugoj kulturi smrt, bijela boja u jednoj smrt, a u drugoj sreću, dok se smrt također može povezivati i s crnom bojom (Karavanić 2012: 112; Petru, 2012: 1721). Zanimljivo je da se razlika može vidjeti i kod emocija koje određena boja izaziva, iako je simbol isti. Primjerice, crvena boja koja je u vezi s toplinom i vatrom, najčešće poželjnim i korisnim elementima, u društvima izloženima ekstremno visokim temperaturama i čestim požarima može pobuđivati negativne emocije (Petru, 2012: 1721).

Osim gore navedenih primjera, crvena se boja podsvjesno povezuje s hranom i sa seksualnošću zbog čega kod ljudi izaziva snažne emocije, posebice jer su oba ta aspekta važna za preživljavanje (Petru, 2012: 1715). Važno je naglasiti da upotreba nekog pigmenta, primjerice okera, ne mora nužno podrazumijevati simboliku, nego može imati i utilitarnu svrhu kao npr. zaštita od insekata ili sunčevog zračenja, u medicinske svrhe i sl. (Goffer, 2005: 72; Petru, 2012: 1716; Siddall, 2018: 5-7).

U kasnijim fazama neolitičke Cucuteni kulture slikanjem su se ukrašavali predmeti keramičke produkcije, a razvijeno slikanje različitim bojama i bogato motivima povezuje se s razvijenim osjećajem za estetiku i sa spiritualnošću (Bugoi i sur., 2008: 195). Glavne boje bile su bijela, crna i crvena, a Bugoi i sur. (2008: 196) svaku od njih povezuju sa simboličnim značenjem pa je tako crvena predstavljala život ili krv, bijela dobro ili svjetlo, a crna zlo, odnosno tamu.

Čini se da je upotrebu pigmenata u prapovijesti ponajprije obilježila crvena boja, a uz nju i crna, bijela, smeđa i žuta boja, dok su se zelena i plava boja rijetko pojavljivale u arheološkom materijalu (npr. Çatal Hüyük) te se njihova upotreba intenzivira tek nakon otkrića egipatskog modrila (Grdenić, 2001: 80). Mogući razlozi zbog kojih se plava i zelena boja ne pojavljuju

ranije i intenzivnije mogu biti vezani uz to da nisu sačuvane, da je njihovo dobivanje bilo prezahtjevno ili pak nisu bile toliko zanimljive prapovijesnom čovjeku, pogotovo u paleolitiku kada su u prvom redu prikazivane životinje (Petru, 2012: 1717).

4. Neolitik kontinentalne Hrvatske

Kako bi se u kasnijem proučavanju slikane keramike u neolitiku lakše pratile promjene, obilježja i pripadnost određenoj kulturi, potrebno je na početku barem ukratko predstaviti razdoblje neolitika, posebice na području kontinentalne Hrvatske. Neolitik ili mlađe kameno doba razdoblje je koje je unijelo velike promjene u način života, gospodarstvo i društvenu strukturu zajednica (Težak-Gregl, 1998; 2011: 72). Promjene koje neolitik donosi uključuju gospodarstvo koje se temeljilo na stočarstvu i poljodjelstvu, sjedilački način života, materijalnu kulturu obilježenu izradom keramičkih proizvoda te glačanje i bušenje kamenih alatki (Težak-Gregl, 1998; 2011: 74). Sve navedene promjene pojavile su se i u ranijim razdobljima, ali ne istovremeno i u obujmu u kojem je to karakteristično za neolitik (Težak-Gregl, 2011: 72). Tako su primjerice, prvi predmeti izrađeni pečenjem gline poznati još iz gornjeg paleolitika, točnije s gravetijenskog nalazišta u Dolním Věstonicama, a kasnije čak i iz Vele spile na Korčuli, no masovna je proizvodnja predmeta od keramike procvat doživjela tek u neolitiku (Farbstein i sur. 2012; Težak-Gregl, 2011: 51, 74).

Neolitik se nije ravnomjerno pojavljivao u svim područjima svijeta i Europe, već se proces neolitizacije u valovima širio iz područja Bliskog istoka prema europskom prostoru zbog čega je njegovo trajanje teško odrediti, izuzev u užim regionalnim okvirima (Težak-Gregl, 2011; 2017: 75). Kod dolaska neolitika na određeni prostor velik utjecaj imaju i specifične društvene, gospodarske i kulturne odlike koje tamo susreće, a na prostoru Hrvatske, kao i u velikom dijelu srednje i jugoistočne Europe, neolitik se javlja kao sasvim nova pojava (Težak-Gregl, 1998: 59, 60). Prvu pojavu i razvoj neolitičkih kultura na prostoru kontinentalne Hrvatske može se pratiti u razdoblju od približno 6000. pr. Kr. do 4000. pr. Kr. (Botić, 2017: 1).

Povijest istraživanja neolitika u kontinentalnoj Hrvatskoj započinje krajem 19. stoljeća kada su je svojim objavama i istraživanjima obilježili Šime Ljubić i Vjekoslav Celestin (Težak-Gregl, 2017: 18). Početkom 20. stoljeća Josip Brunšmid objavljuje monografiju o Vinkovcima u kojoj spominje i neolitičke lokalitete i keramički materijal, dok uoči Drugog svjetskog rata Ferenc von Tompa objavljuje pregled neolitika i eneolitika na području međuriječja Drave, Save i Dunava (Z. Marković, 1994: 11; Težak-Gregl, 2017: 19). Nakon završetka Drugog svjetskog rata intenziviraju se arheološka istraživanja na nizu lokaliteta s gotovo cijelog područja kontinentalne Hrvatske, od Bapske i Vinkovaca do Kaniške Ive i Brezovljana (Težak-Gregl, 1998: 62). Ubrzo, Vladimir Milojević na temelju višeslojnih lokaliteta (Bapska, Vučedol

i Sarvaš) uspostavlja relativno-kronološke odnose koji će postati temelj daljnjeg proučavanja neolitika na prostoru kontinentalne Hrvatske (Z. Marković, 1994: 11; Težak-Gregl, 2017: 20). Na njegov se rad nadovezao Stojan Dimitrijević koji je svojim radom obilježio proučavanje neolitika u drugoj polovici 20. stoljeća (Botić, 2017: 1).

Kao temelj za proučavanje neolitika već su se odavno postavile relativne kronologije, no danas je apsolutnokronološko datiranje postalo neizostavan dio arheoloških istraživanja zbog čega je došlo i do mnogih problema uzrokovanih nesustavnim prikupljanjem uzoraka, neselektivnošću pri odabiru uzoraka, premalim brojem uzoraka, nepouzdanosti pojedinih laboratorija i nedosljednostima pri objavljivanju rezultata istraživanja (Botić, 2017: 1).

4.1. Geografske odrednice

Postoje različite podjele regija Republike Hrvatske oko kojih se vode mnoge polemike (Z. Marković, 1994: 9). Prostor kontinentalne Hrvatske koji se proučava u ovom radu podrazumijeva prostor omeđen rijekom Dravom i Murom na sjeveru, Dunavom i Fruškom gorom na istoku, Savom i Unom na jugu te rijekom Sutlom, predalpskim prostorom i Kordunom na zapadu. Tako kontinentalna Hrvatska obuhvaća Međimurje, Zagorje, Gornju i Srednju Podravinu, Posavinu, Pokuplje, Kordun, Banovinu, Prigorje, Moslavinu, Bilogoru, Slavoniju, Baranju i zapadni dio Srijema.

Kontinentalna Hrvatska pripada krajnjem jugozapadnom dijelu Karpatske kotline, a zbog svojeg položaja koji je na razmeđi Balkanskog poluotoka, srednje Europe i jugoistočnog alpskog predprostora, kroz sva je arheološka razdoblja bila dinamično područje bogato utjecajima različitih zajednica i kulturnim kontaktima (Botić, 2017: 10; Težak-Gregl, 2017: 23). Ipak, unatoč smještaju koji je omogućio veliku prohodnost ideja i ljudi, može se pratiti autohtoni razvoj u gospodarstvu i kulturnim aspektima zajednica koje su živjele na tom prostoru (Težak-Gregl, 2017: 23).

Promatrajući prostor kontinentalne Hrvatske u geopolitičkom smislu, on pripada Republici Hrvatskoj i obuhvaća: Grad Zagreb, Zagrebačku županiju, Krapinsko-zagorsku, Varaždinsku, Koprivničko-križevačku, Međimursku, Bjelovarsko-bilogorsku, Virovitičko-

podravsku, Požeško-slavonsku, Brodsko-posavsku, Osječko-baranjsku, Vukovarsko-srijemsku, Karlovačku i Sisačko-moslavačku županiju⁸.

4.2. Rani i srednji neolitik kontinentalne Hrvatske

Razdoblje ranog neolitika u kontinentalnoj Hrvatskoj započinje s pojavom starčevačke kulture koja pripada velikom kulturnom kompleksu Starčevo – Körös/Criș⁹, a naziva se još i FTN (eng. *First Temperate Neolithic*) čime se obuhvaćaju najranije neolitičke kulture s područja europske umjerene klime (Šošić Klindžić i Hršak, 2014: 15; Težak-Gregl, 1998: 63; 2017: 95). Starčevačka kultura zauzima prostor od južnog Banata i Bačke, Srijema, Slavonije i dijela središnje Hrvatske do Kosova i sjeverne Makedonije, a na taj prostor dolazi s jasno oblikovanim neolitičkim obilježjima kroz koja se očituje utjecaj s jugoistoka (Šošić Klindžić i Hršak, 2014: 15; Težak-Gregl, 2017: 95). U najmlađim fazama dolazi do smanjivanja područja rasprostiranja koje dovodi do nestanka s matičnog prostora i pomicanja na zapad, tako da zauzima Bačku, Posavinu, Podravinu i Transdanubiju (Šošić Klindžić i Hršak, 2014: 16).

Postojanje starčevačke kulture na području kontinentalne Hrvatske prvi je 1945. godine utvrdio R. R. Schmidt na temelju materijala s lokaliteta Vučedol – Gradac i Sarvaš – Vlastelinski brijeg (Težak-Gregl, 1998: 63). Mnogi su istraživači¹⁰ izradili periodizacije starčevačke kulture, ali se među njima ističe podjela S. Dimitrijevića koji ju dijeli na 6 stupnjeva: *monokrom*, *linear A*, *linear B*, *girlandoid*, *spiraloid A* i *spiraloid B* te dodaje i *finalni horizont Ždralovi* u sklopu posljednjeg stupnja (Dimitrijević 1969: 40; Z. Marković 1994: 62; Minichreiter 1992: 7–8). Njegovu je periodizaciju nakon velikih istraživanja u Brodskom Posavlju sa stupnjem *linear C* nadopunila K. Minichreiter (1992: 54), a nešto je kasnije i Z. Marković predložio svoju periodizaciju (1994: 62). Radiokarbonskim datiranjem utvrđeno je trajanje starčevačke kulture od 6000. do 5200. pr. Kr. (Težak-Gregl, 2017: 97).

⁸ Ovakva je klasifikacija korištena i kod izrade „Nacionalne klasifikacije prostornih jedinica za statistiku“ 2012. U njoj je Republika Hrvatska podijeljena na dvije neadministrativne jedinice nastale grupiranjem županija – Kontinentalna i Jadranska Hrvatska (Državni zavod za statistiku, 2012: čl. 3)

⁹ Kulturni kompleks Starčevo-Körös-Criș uz starčevačku kulturu čine i tesalska monokromna keramika i Protosesklo kultura u sjevernoj Grčkoj, Anzabegovo-Vršnik u sjevernoj Makedoniji, Čavdar-Kremikovci-Karanovo kultura u Bugarskoj te tipovi Körös kulture u istočnoj Mađarskoj i Rumunjskoj (Težak-Gregl, 1998: 63).

¹⁰ Periodizaciju starčevačke kulture napravili su V. Milojević, D. Garašanin, S. Dimitrijević, B. Jovanović, M. Garašanin, D. Srejić, H. Todorova i I. Vajsov te N. Tasić (Šošić Klindžić i Hršak, 2014: 17-20).

Dok se rasprostiranje starčevačke kulture u kontinentalnoj Hrvatskoj prvotno veže uz prostor Slavonije i zapadnog Srijema, a u kasnijim razvojnim fazama sve do Bjelovara, u području sjeverozapadno od njega, kao najjužniji ogranak srednjoeuropskog kompleksa linearnotrakaste keramike, javlja se jedna druga kulturna pojava – korenovska kultura (Z. Marković, 1994: 62; Težak-Gregl, 1998: 63; 2017: 95). Područje rasprostiranja ove kulture prvenstveno se veže uz bjelovarsko područje i Moslavinu, dok pojedinačni nalazi ukazuju na puno širu zonu utjecaja¹¹ uz poznati import keramičkog posuđa na nalazištu danilske kulture u Smilčiću kod Zadra (Težak-Gregl, 1998: 90).

Eponimni lokalitet na temelju arheološkog materijala iskopanog 1956. i 1957. godine postaje Malo Korenovo kod Bjelovara (Težak-Gregl, 1998: 89). Periodizaciju korenovske kulture izradio je S. Dimitrijević, a sastoji se od *stupnja A* koji obuhvaća nalaze iz Kaniške Ive, *stupnja B-1* koji je poznat i kao klasični stupanj ili horizont Malo Korenovo te *stupnja B-2* koji označava prijelaz na brezovljanski tip sopotske kulture (Dimitrijević, 1979: 309; Z. Marković, 1994: 62). Korenovska kultura nastaje na kasnostarčevačkom supstratu, dok je njezin kraj prouzročila ekspanzija sopotske kulture, no njeno nasljeđe ostaje sačuvano u brezovljanskom tipu sopotske kulture (Težak-Gregl, 1993a: 47; 1998: 90).

Kulture iz kompleksa linearnotrakaste keramike na drugim su područjima rasprostiranja nositelji promjena vezanih uz neolitički način života, no u kontinentalnoj Hrvatskoj tu je ulogu imala starčevačka kultura (Težak-Gregl, 2017: 95). Na lokalitetima Kaniška Iva i Kapelica – Solarevac zabilježena je istovremena prisutnost obiju kultura, a važnost doticaja starčevačke kulture s jedne, i korenovske s druge strane, jest u tome što zorno prikazuje položaj kontinentalne Hrvatske na razmeđu balkansko-anadolskog i srednjoeuropskog prostora s jakim utjecajima iz obaju smjerova (Težak-Gregl, 2017: 96, 97).

4.3. Razvijeni i kasni neolitik kontinentalne Hrvatske

Vinčanska je kultura u kontinentalnoj Hrvatskoj prisutna samo na krajnjem istoku, a njena je prisutnost zabilježena na samo nekoliko lokaliteta. Treba razlikovati lokalitete s vinčanskim importima poput Vinkovci – Hotela i Kneževih vinograda – Osnovna škola od lokaliteta s horizontom života, odnosno onih koji su bili sastavnim dijelom vinčanske kulture

¹¹ Nalazi korenovske kulture pronađeni su i u Jakšiću kod Požege, Gavrinici kod Pakraca, Pepelani kod Virovitice i u Starom Čiču u Turopolju (Težak-Gregl, 1998: 90).

(Burić, 2014: 42, 48). Takav je lokalitet Bapska – Gradac te on trenutno ostaje jedinim potvrđenim lokalitetom s kulturnim horizontom vinčanske kulture jer je materijal s Vukovar – Berendijevog vinograda izgubljen, a za druge lokalitete još nema potvrde (Burić, 2014: 48-49). No, utjecaj vinčanske kulture na širi prostor kontinentalne Hrvatske vidljiv je kroz sopotsku kulturu (Težak-Gregl, 1998: 79). U vrijeme kada vinčanska kultura dolazi na ove prostore, nalazi se u završnim fazama svog razvoja te je njen utjecaj na matičnom području već oslabio zbog čega gubi dijelove svog nekadašnjeg teritorija (Težak-Gregl, 1998: 79). Vinčanska kultura činila je fokalnu točku balkansko-anatolskog horizonta crno polirane keramike (Težak-Gregl, 1998: 79).

Razvijeni i kasni neolitik na području kontinentalne Hrvatske ponajprije je obilježila sopotska kultura koja nastaje kao rezultat susreta kasne starčevačke i vinčanske kulture (Težak-Gregl, 1998: 82, 83; 2017: 125). Starčevačka kultura bila je supstrat na kojemu nastaje sopotska kultura, dok je vinčanska kultura s istoka vršila snažan utjecaj, posebice vidljiv u keramičkoj proizvodnji (Dimitrijević, 1968: 90; Težak-Gregl, 2017: 125). Ipak, sopotska je kultura elemente preuzete iz drugih kultura prilagođavala duhu vlastite kulture čime je uspjela sačuvati i vlastitu samostalnost (Dimitrijević, 1968: 90).

Sopotska kultura prostire se na području starčevačke kulture, ali i šire – sve do poteza Medvednica-Kalnik te u slovenskom Posavlju, sjevernoj Bosni i u južnoj Transdanubiji (Težak-Gregl, 2017: 125). Okolnosti u kojima je nastala, kao i samo ime kulture bili su često propitivani i mijenjani, no nakon što je i sam nekoliko puta modificirao naziv, S. Dimitrijević 1971. godine konačno uvodi naziv sopotska kultura koji postaje općeprihvaćen (Z. Marković, 1994: 63). Dimitrijević (1968: 31) je također izradio i podjelu sopotske kulture na *stupanj I-A*, *stupanj I-B*, *stupanj II* i *stupanj III*, a kojoj Z. Marković (1994: 63) kasnije dodaje i *stupanj IV* koji označava finalnu fazu sopotske kulture sa snažnim eneolitičkim obilježjima. Osim toga, Dimitrijević je prepoznao i postojanje više regionalnih tipova sopotske kulture (Dimitrijević, 1979: 298, 299; Z. Marković, 1994: 63). Naime, širenje sopotske kulture na veliko područje gdje dolazi u doticaj s drugim kulturnim pojavama dovodi do nastanka više regionalnih varijanti: tip Ražište, tip Sopot-Bicske, brezovljanski tip, tip Pepelana i tip Seče (Balen i Čataj, 2014: 61; Težak-Gregl, 2017: 126). Apsolutnim datiranjem utvrđeno je trajanje ovih kulturnih pojava od 5200. do 3790. pr. Kr. (Težak-Gregl, 2017: 126).

Širenjem sopotske kulture u Transdanubiju ona dolazi u dodir s lokalnim varijantama linearnotrakste keramike čime nastaje tip Sopot-Bicske (Težak-Gregl, 2017: 126). Na prostoru kontinentalne Hrvatske, točnije srednje Slavonije, zabilježena je pojava tipa Ražište sopotske

kulture, koji je nastao miješanjem sopotskih i vinčanskih elemenata pod utjecajem kompleksa linearnotrakaste keramike (Z. Marković, 1994: 63).

Brezovljanski tip nastaje pri susretu sopotske i korenovske kulture, a njegovo trajanje proteže se od *I-B stupnja* klasične sopotske kulture do prijelaza *stupnja II* na *stupanj III* (Z. Marković, 1994: 63; Težak-Gregl, 2017: 126). Brezovljanski tip nastaje na supstratu korenovske kulture, a prodiranjem sopotske kulture prema zapadu dolazi i do širenja njenog utjecaja (Težak-Gregl, 1998: 93). Područje rasprostiranja obuhvaća Staro Čiče u Turopolju, više lokaliteta u okolici Virovitice i eponimni lokalitet u Gornjim Brezovljanima kod Križevaca (Težak-Gregl, 1998: 93). Upravo je taj lokalitet mogao biti središte keramičarske proizvodnje jer su na njemu otkriveni ostaci lončarskih peći, paljene zemlje i keramičkog posuđa koji premašuju projicirani broj stanovnika i njihovih potreba (Težak-Gregl, 1998: 93). O važnosti lokaliteta i kontaktima na velikim udaljenostima svjedoče importi vinčanske kulture, butmirske kulture¹² i ubodno-trakaste keramike (Marković i Okroša Rožić, 2017).

Na samom kraju kasnog neolitika javljaju se dva tipa sopotske kulture: tip Pepelana i tip Seče. Stariji od njih, tip Pepelana suvremen je sa stupnjem D2 vinčanske i stupnjem III sopotske kulture, a nalazi se na području između Križevaca i Virovitice (Z. Marković, 1994: 63; Težak-Gregl, 2017: 126). U vremenu koje već pripada ranom eneolitiku javlja se tip Seče koji je suvremen s finalnim, stupnjem IV sopotske kulture (Z. Marković, 1994: 63, Težak-Gregl, 2017: 126). Tip Seče zauzima područje sjeverozapadne Hrvatske i zapadne Slavonije (Težak-Gregl, 2017: 126).

Već je prije spomenuto da je imenovanje i prepoznavanje sopotskog materijala u arheološkim krugovima izazvalo mnogo promjena i rasprava, a sam je materijal najčešće povezivan s lendelskom kulturom (Težak-Gregl, 2014: 89). Kasnije je S. Dimitrijević utvrdio da je sopotska kultura širenjem u zapadnu Mađarsku postala rodonačelnicom lendelske kulture (Dimitrijević, 1979; Težak-Gregl, 2014: 89). Lendelski kulturni kompleks višestruko je povezan s područjem kontinentalne Hrvatske, a istraživanjima na lokalitetu Ozalj – Stari grad pronađen je materijal srodan onome sa slovenskih i transdanubijskih nalazišta, ali s kvalitetnijom keramičkom produkcijom i većom zastupljenošću slikane keramike (Težak-Gregl, 2014: 91). Taj lokalitet uz slovenske lokalitete, čini južnu granicu prostiranja kompleksa kasnih lendelskih kultura (Težak-Gregl, 2014: 91; 2017: 126).

¹² Na toj je importiranoj keramici iz butmirske kulture zabilježena upotreba crvenih i žutih pigmenata (Marković i Okroša Rožić, 2017: 3).

5. Ukrašavanje keramičkog materijala

Pod pojmom keramika u arheologiji se zbog njegove važnosti i obilnosti među nalazima najčešće podrazumijeva keramičko posuđe, iako sam pojam zapravo obuhvaća sve proizvode izrađene od gline koji su nakon oblikovanja pečeni poput opeke, cijevi, umjetničke plastike ili pak upotrebnih predmeta kao što su utezi za tkalački stan ili pršljenci za vretena (Miloglav, 2011: 115). Važnost keramičkog materijala u arheološkim interpretacijama očituje se u brojnosti keramičkih nalaza na lokalitetima, njegovoj otpornosti zbog čega je često vrlo dobro očuvan, dostupnosti gline koja ga je u prošlosti činila pogodnim za eksploataciju te kratkom vremenu upotrebe i konstantnim tehnološkim, upotrebnim i stilskim promjenama koje arheolozi omogućuju prikupljanje brojnih podataka o životu zajednice (Z. Marković 1994: 67; Miloglav, 2011: 116, 117).

Tehnika izrade keramičkog posuđa sastoji se od nekoliko stupnjeva, a obuhvaća nabavu materijala i njegovu pripremu, nakon toga slijedi oblikovanje, obrada površine i njeno ukrašavanje te na kraju sušenje i pečenje (Miloglav, 2011: 123). Dakle, nakon oblikovanja smjese u željeni oblik, fokus se stavlja na površinu koja se obrađuje zaglađivanjem, brisanjem, poliranjem, premazivanjem i ukrašavanjem, no ponekad se nakon modifikacije površina ostavlja neobrađena (Miloglav, 2011: 124; Vuković, 2017a: 101). Na površini se može koristiti niz tehnika ukrašavanja, a prema Vuković (2017a) mogu se podijeliti u tri osnovne kategorije:

- 1) tehnike kojima se nešto uklanja s površine
 - a. utiskivanje
 - b. urezivanje
 - c. duborez
- 2) tehnike kojima se nešto dodaje na površinu
 - a. apliciranje
 - b. modeliranje
 - c. slikanje
- 3) ostale tehnike (kombinirane tehnike (npr. inkrustacija), glačanje, tzv. *black-topped* vinčanska keramika, itd.) (p. 67-69).

Ukoliko se tehnike ukrašavanja promatraju kroz razlike u vrsti i obliku instrumenta koji se koristi, jačini i smjeru pritiska na površinu te stanju gline kada se ukras izvodi, dobiva se malo drugačija podjela (Miloglav, 2011: 126). T. Bregant (1968) je proučavajući ornamentiku

na neolitičkoj keramici s područja cijele tadašnje Socijalističke Federativne Republike Jugoslavije izradila jednu takvu podjelu:

- 1) tehnika poliranja
- 2) barbotinska tehnika
 - a. grubi barbotin
 - b. fini barbotin
- 3) tehnika urezivanja
 - a. urezivanje prije pečenja
 - b. urezivanje poslije pečenja
 - c. duboki urez
 - d. udubljene linije
 - e. brazdasti urez
- 4) tehnika dubljenja
- 5) tehnika kaneliranja
- 6) tehnika glačanja
- 7) tehnika plastičnih ornamenata
 - a. apliciranje
 - b. modeliranje
- 8) tehnika žigosanja
 - a. utiskivanjem prstiju
 - b. uz primjenu instrumenata
- 9) tehnika slikanja
 - a. prije pečenja
 - b. poslije pečenja
 - c. inkrustacija (p. 18).

Tom je podjelom obuhvatila sve tehnike ukrašavanja koje je prepoznala u neolitičkom keramičkom materijalu, ali je izdvojila i pet tehnika koje smatra temeljnima, dok su ostale nastale od pojedinih temeljnih tehnika ili njihove kombinacije (Bregant, 1968: 36). Osnovne tehnike prema Bregant su: žigosanje, tehnika plastičnosti, urezivanje, poliranje i slikanje (Bregant, 1968: 33-37). Neke od tehnika ukrašavanja češće se javljaju samostalno, primjerice barbotin, dok se druge često javljaju u kombinaciji s drugim tehnikama npr. inkrustacija (Zlatunić, 2007: 79).

Kvaliteta i estetska vrijednost određenog keramičkog proizvoda postiže se kombinacijom izbora kvalitetne glinene mase za oblikovanje predmeta, samim njegovim oblikom i obradom površine, ali se ne smije zanemariti uloga tehnika ukrašavanja (Zlatunić, 2007: 75). Neke od tehnika prvenstveno utječu na izgled posude što znači da imaju estetsku ulogu, dok druge imaju i praktičnu funkciju kao što primjerice glačanje povećava tvrdoću posude jer se čestice na površini izravnavaju i sabijaju (Miloglav, 2011: 124; Vuković, 2017a: 143). Također, određeni ukras, osim dekorativne uloge, može imati i simbolično značenje koje je istraživaču često skriveno (Vuković, 2017a: 67).

5.1. Stil

U proučavanju keramičkog materijala često se spominje stil, a upravo su analize stila vrlo bitne za bolje razumijevanje grupnih identiteta (Vuković, 2017a: 224). Poradi obujma keramičkog materijala koji se pronalazi tijekom istraživanja, arheolozi keramiku nerijetko promatraju kao nositelja stila određene kulturne grupe jer ga zbog reprezentativnosti¹³ najtočnije odražava (Jovanović, 1968: 112 prema Z. Marković, 1994: 67). Stilske specifičnosti određene kulturne grupe omogućavaju im da na temelju keramičkog materijala oblikuju relativno-kronološke odnose i dobiju nezamjenjivu vrstu uvida u život proučavane skupine ljudi (Miloglav, 2011: 130; Rice, 1987: 244). Tako se stil u arheologiji često promatra kao vizualni odraz specifičan određenom vremenu i prostoru, a omogućava prijenos informacija o identitetu zajednice (Miloglav, 2011: 130; Rice, 1987: 244).

Keramički predmeti mogu biti oblikovani i ukrašeni na gotovo bezbroj načina, a karakteristični obrasci oblika i ukrasa određenih keramičkih setova čine dekorativne stilove (Rice, 1987: 244). Kod analiza dekorativnog stila fokus je na varijabilnosti keramike koja se često stavlja u korelaciju sa stanjem u društvu, umjetničkim, ekonomskim i religioznim aspektom kao i odnosima s drugim zajednicama, no povezanost promjena u stilu i društvenih promjena ne može se jednostavno generalizirati (Rice, 1987: 244; Vuković, 2017a: 224). Naime, iste se pojave ovisno o kontekstu mogu sasvim različito odraziti u materijalnoj kulturi određene zajednice, čime se posebice bavio Ian Hoder (Vuković, 2017a: 224).

¹³ Keramički materijal je najčešći nalaz prilikom arheoloških istraživanja pa tako primjerice prema procjeni S. Dimitrijevića (1979: 241) čini 95% ili više od ukupnog broja nalaza na lokalitetima starčevačke kulture.

Potrebno je spomenuti da osim dekorativnog stila podložnom promjenama pod utjecajem trenda, postoji i tehnološki stil koji je mnogo stabilniji kroz vrijeme, što je posljedica procesa učenja jer se njime prenosi i određeni psihomotorni obrazac (Vuković, 2017a: 225, 226). Promjene u tehnološkom stilu povezuju se s promjenama u društvenim odnosima i s dolaskom u kontakt s ljudima koji njeguju drugačije tehnološke tradicije (Vuković, 2017a: 226).

Svaki je čovjek drugačiji - njegova osobnost, kreativnost, proživljena iskustva, znanje i vještine koje posjeduje oblikuju ga pa se može očekivati da to utječe i na njegov rad, u ovom slučaju rad s keramikom (Rice, 1987: 246). P. M. Rice (1987: 246) ističe da mjera u kojoj pojedinac može utjecati na stil i mijenjati ga ovisi o tome koliko je i kakvih odstupanja od norma i tradicije dopušteno u određenoj zajednici. U prapovijesti je teško izdvojiti individualan stil, tek se ponekad može odrediti uža kategorija unutar određenog stila, ali ona nužno ne odgovara radu pojedinca (Rice, 1987: 246).

5.2. Tehnike slikanja na keramičkom materijalu

Ukrašavanje površine slikanjem najčešće se javlja samostalno, no u nekim se slučajevima javlja uz urezivanje i glačanje poslije pečenja (Zlatunić, 2007: 88). Kao što je već prije spomenuto, slikanje uz apliciranje i modeliranje pripada u skupinu tehnika ukrašavanja kojima se nešto dodaje na površinu, no za razliku od njih nije izrazito reljefno, već u tu kategoriju pripada samo zbog toga što se pigment nanosi na površinu (Vuković, 2017a: 68).



Slika 14 Ulomak inkrustirane vučedolske keramike s lokaliteta Vinkovci (prema Kos i sur., 2015: Figure 3c).

Jedna od tehnika koju je teško smjestiti u određenu skupinu je inkrustacija. Ona je spoj tehnika kojima se nešto oduzima s površine i kojima se nešto dodaje jer se kod nje udubljeni, urezani ili žigosani ornamentički ispunjavaju obojenom smjesom (Vuković, 2017a: 69). Kao takvu, J. Vuković (2017a: 68, 69) smješta ju među ostale tehnike, dok T. Bregant (1968: 18) smatra da pripada u tehnike slikanja. Inkrustacija je tehnika koja se na ovim prostorima prvo pojavljuje u srednjem neolitiku u sklopu danilske kulture i to s inkrustacijom u crvenoj boji, dok u mlađem neolitiku dominira bijela boja te se upotreba prati i dalje u eneolitiku i brončanom dobu (Bregant, 1968: 31). Najpoznatija upotreba inkrustacije vezana je uz eneolitičku kostolačku i vučedolsku kulturu (Slika 14) te brončanodobnu kulturu transdanubijske inkrustirane keramike (Kos i sur., 2015: 636). Inkrustacija se ne javlja samostalno, nego uvijek dolazi u kombinaciji s jednom od tehnika kojima se uklanja dio površine (npr. urezivanje ili dubljenje) (Zlatunić, 2007: 87). Općenito se pretpostavlja da su se crvena i smeđa smjesa za inkrustaciju dobivale dodavanjem metalnih oksida, dok je bijela bila sastavljena od drobljenih školjaka, kostiju, jelenjih rogova ili vapnenačkih stijena (Bregant 1968, 31–32; Kos i sur. 2015: 649; Zlatunić, 2007: 87).



Slika 15 Keramička posuda iz Vinkovaca ukrašena kaneliranim barbotinom, starčevačka kultura (prema Težak-Gregl, 1998: sl. 2., snimio S. Dimitrijević).

Osim inkrustacije, barbotin je ukras na keramici koji se različito klasificira ovisno o autoru – T. Bregant (1968: 18) ga smatra zasebnom tehnikom, dok P. M. Rice (1987: 149)

barbotin promatra kao neobičnu vrstu slikanja. Tehnika podrazumijeva nanošenje i oblikovanje polutekuće glinene mase na osušenu nepečenu posudu na jedan od sljedećih načina: ostaviti masu kako je nanosena (tzv. pravi barbotin), oblikovati je u bradavičaste nakupine (tzv. bubuljičasti barbotin), oblikovati je prstima u paralelne žljebove (tzv. kanelirani barbotin) (Slika 15) ili je nanijeti kistom (tzv. fini barbotin) (Težak-Gregl, 1998: 68; Zlatunić, 2007: 86). Sama ideja nanošenja polutekuće smjese na površinu predmeta s ciljem oblikovanja efektnog ukrasa koji je najčešće drugačije obojen od same površine posude svakako odgovara definiciji slikanja. Ipak, barbotin omogućava svojevrsno reljefno oblikovanje koje je centralni dio te tehnike, dok se slikanjem najčešće ne nastoji oblikovati fizički istaknuti ukras, nego je poanta u isticanju motiva na temelju obojenosti.

Slikanje se prema mjestu u tehnološkom procesu izrade keramike može podijeliti na slikanje prije i slikanje poslije pečenja (eng. *crusted ware*), a prema površini koju oslikani dizajn zauzima, na slikanje na samo jednom dijelu ukupne površine i slikanje po cijeloj površini (Bregant, 1968: 18; Rice, 1987: 148). Nanosi li se pigment prije ili poslije pečenja uvelike utječe na njega i njegova svojstva. U slučaju slikanja prije pečenja, boja se nanosi na polusuhi površinu predmeta koja može ili ne mora imati obojenu podlogu (Miloglav, 2014: 205). Kada se obojena masa nanosi na već pečeni predmet, ona je često kratkog vijeka trajanja i rjeđe se sačuva jer je sklona otpadanju s površine (Bregant, 1968: 30; Miloglav, 2014: 205). Slaba očuvanost boje često se javlja i kod upotrebe pigmenta organskog porijekla, a ukoliko se nanese prije no što je keramički proizvod pečen, oni vrlo često tijekom pečenja oksidiraju i nestanu (Rice, 1987: 148).

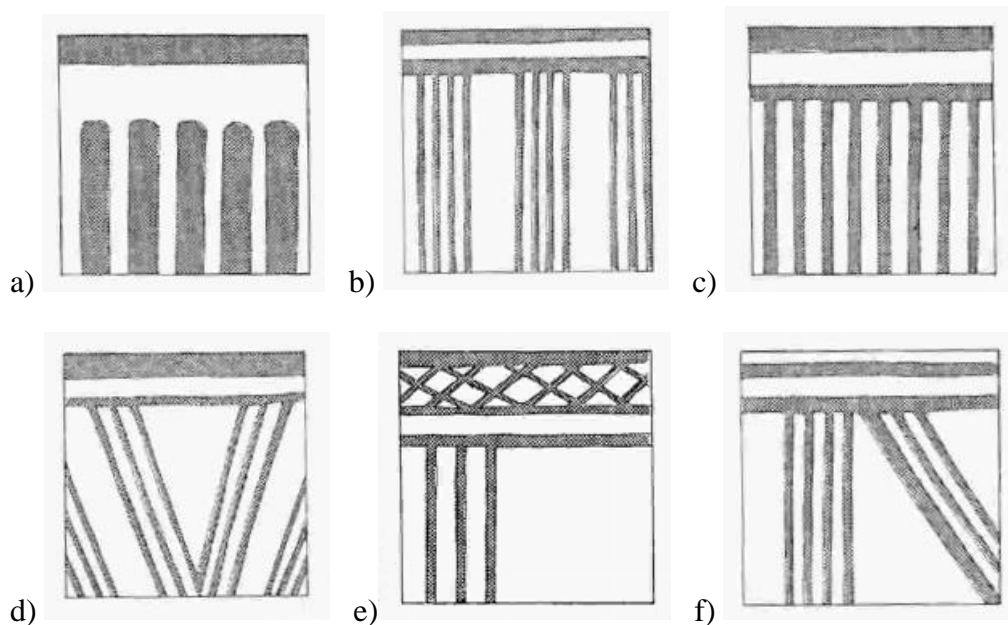
Obojene mase koje se koriste pri oslikavanju keramike najčešće se sastoje od pigmenta, fine gline, vode i veziva (Rice, 1987: 148). Glina ima važnu ulogu jer poboljšava adheziju smjese i površine, također usporava taloženje čestica, što je izrazito bitno jer su pigmenti netopljive tvari (Rice, 1987: 148). Kvaliteta gline, veziva koja su se dodavala u smjesu, kao i režim pečenja imali su najveći utjecaj na postojanost slikanog ukrasa (Minichreiter, 1992: 41).

Kod nanošenja boje općenito se razlikuju dva osnovna tipa poteza – lazurni i pastozni (Minichreiter, 1993: 8). Dok se lazurnim potezom razrijeđena boja nanosi ravnomjerno i u tankom sloju, pastozno slikanje odlikuje debeli i gusti sloj koji je sklon ljuštenju (Minichreiter, 1993: 8). Instrumenti korišteni kod slikanja mogli su biti kistovi ili slični alati izrađeni od životinjske dlake, perja ili vlakana biljnog porijekla (Rice, 1987: 148; Zlatunić, 2007: 88). Osim kistovima, boja se mogla nanositi špricanjem, a motivi izrađivati pomoću šablona

(Zlatunić, 2007: 88). Nažalost, instrumenti izrađeni od tih materijala skloni su propadanju te su se rijetko sačuvali kroz duži vremenski period.

Kao što je ranije spomenuto, slikanje nakon pečenja slabije je očuvano, no nanošenje smjese pigmentata na još vlažnu površinu posude prije pečenja omogućavalo je dobro prijanjanje smjese za stijenku i odličnu izdržljivost izrađenog dizajna (Bregant, 1968: 30; Rice, 1987: 148). Novi se problem javlja kod proučavanja tehnike slikanja s višestrukim nanošenjem obojene smjese. U tom bi se slučaju osnovni obojeni sloj bolje sačuvalo, posebice jer je često bio poliran prije nanošenja drugog sloja (Bregant, 1968: 31). Primjer takvog slučaja može se vidjeti u sklopu starčevačke kulture o čemu će više riječi biti u sljedećem poglavlju (vidi 5.3. *Slikana keramika u neolitiku kontinentalne Hrvatske*).

Kako bi se dizajn na nekom keramičkom predmetu mogao opisati, koriste se različiti termini (Rice, 1987: 248). Osnovna jedinica slikanog ukrasa je linija, dakle pojedinačan element koji se dobivao jednim potezom ruke (Rice, 1987: 248; Vuković, 2017a: 69). Više elemenata, odnosno linija u slučaju slikanja, može činiti motiv koji se sastoji od više različito usmjerenih linija koje oblikuju manje geometrijske oblike, a oni pak mogu biti dio većeg i složenijeg motiva (Rice, 1987: 248; Vuković, 2017a: 69). Dakle, motivi mogu biti jednostavniji ili složeniji što ih također čini zahtjevnijima za klasifikaciju, a najčešće se opisuju kao geometrijski, biljni i figuralni motivi (Vuković, 2017a: 69).



Slika 16 Rekonstrukcija slikanih ornamenata na keramičkom posuđu starčevačke kulture s lokaliteta Pepelana (prema Minichreiter, 1993: T.7/3, 5, 10, 11, 12; T.8/4).

Prikazani motivi međusobno su povezani i tvore kompoziciju koja određuje opći stilski karakter ornamenta i od nepovezanih motiva čini cjelinu (Bregant, 1968: 37). Prema T. Bregant (1968: 38-45) linearni motivi i njihova kompozicija mogu biti dinamični ili statični. K. Minichreiter (1993: 8) je tu podjelu primijenila na starčevački materijal s lokaliteta Pepelana te je došla do zaključka kako su korišteni statični motivi, ali oni mogu tvoriti i statične (Slika 16 a, b i c) i dinamične kompozicije (Slika 16 d, e i f).

5.3. Slikanje na keramičkom materijalu u neolitiku kontinentalne Hrvatske

U neolitiku su najčešće korišteni pigmenti crne, bijele, crvene i smeđe boje (Bregant, 1968: 32). T. Bregant (1968: 32) je šezdesetih godina pretpostavila da su se na području bivše Socijalističke Federativne Republike Jugoslavije za dobivanje bijele boje najčešće koristile drobljene školjke i drugi izvori vapnenca, za crnu boju čađa i ugljen, a za crvenu boju oker. Analizama pigmenata upotreba crvenog okera za crvenu boju i čađe za crnu boju utvrđena je na lokalitetima Čepin – Ovčara i Kneževi Vinogradi – Osnovna škola u Baranji (Lukačević, I. i Rajković, 2015: 88). Danas je na mnogim neolitičkim lokalitetima u Europi i svijetu dokazana upotreba šireg spektra pigmenata, ali se zbog nedostatka provedenih istraživanja, takvi zaključci za područje kontinentalne Hrvatske tek trebaju donijeti.

Neolitički keramički materijal koji svjedoči o upotrebi pigmenata gotovo isključivo podrazumijeva keramičko posuđe kod kojeg se ono koristi u dekorativne svrhe. Uz keramičko posuđe, pigment je u nekim slučajevima korišten i na keramičkoj plastici (Slika 21). Ipak, keramičko je posuđe najzastupljenija vrsta nalaza na arheološkim lokalitetima što ga svakako čini pogodnim za analizu primjene pigmenata u neolitičkim kulturnim grupama kontinentalne Hrvatske. Osim keramičkih proizvoda, pigmenti su se koristili i za bojenje drugih predmeta poput zidova kuća (Slika 30), nakita, odjeće, ali i tijela (Šošić Klindžić, 2014: 183). O njihovoj upotrebi svjedoče i sirovine (Slika 26) koje se pronalaze na arheološkim lokalitetima, kao i tragovi pigmenata na rastiračima i žrvnjevima (Slika 27) koji su se upotrebljavali za njihovo usitnjavanje.

Neolitičke su kulturne grupe za sobom ostavile arheološki zapis koji svjedoči o specifičnim obilježjima upotrebe pigmenata. Razlike se javljaju u tehnici slikanja, motivima, kompoziciji te boji i vrsti pigmenata. Osim toga, zanimljivo je promotriti i odnos zastupljenosti tehnika slikanja naspram ostalih tehnika ukrašavanja keramičkog materijala.

5.3.1. Starčevačka kultura

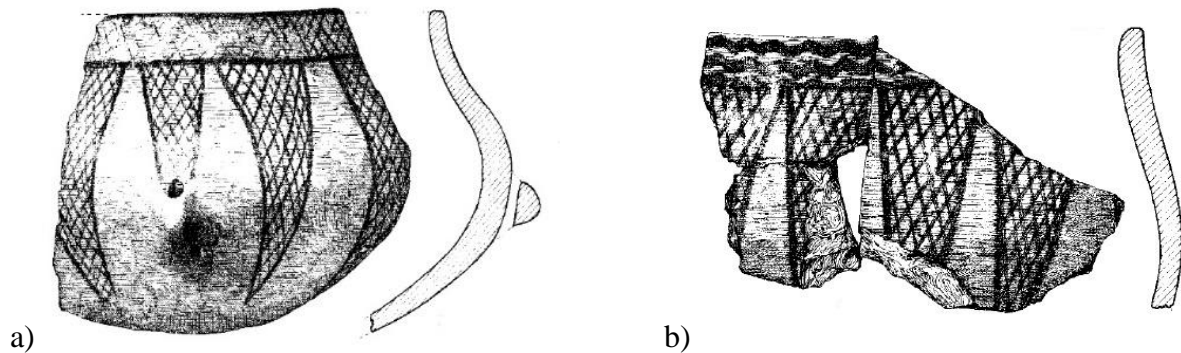
Starčevačka keramika pečena je oksidacijskim postupkom zbog čega je površina oker, ciglastocrvene ili crvene boje (Težak-Gregl, 1998: 68). Kao i kod drugih kultura, oblikovanje grubog i finog keramičkog posuđa uvelike se razlikuje jer je za grubo posuđe važna funkcionalnost i izdržljivost, dok je fino posuđe izrađeno od pročišćene gline te se na njemu češće mogu pronaći pomno izrađeni ukrasi, no granica između te dvije kategorije ponekad je nejasna (Schubert, 1999: 32; Težak-Gregl, 1998: 62, 68, 70). Uz grubu se keramiku ponajprije veže barbotinska tehnika o čijoj je problematičnoj klasifikaciji već ranije bilo riječi. Osim barbotinskom tehnikom, gruba se keramika ukrašava i utiskivanjem nokta ili prsta (Težak-Gregl, 1998: 68).

Slikano posuđe izrađivalo se oslikavanjem bijelom ili nekom tamnijom bojom prije pečenja, dok se nakon pečenja površina polirala radi postizanja visokog sjaja (Težak-Gregl, 1998: 70). Oslikani motivi bolje su se očuvali na posuđu izrađenom od kvalitetnije gline jer je ono i vrlo dobro pečeno čime je površina zaštićena (Z. Marković, 1994: 70). Dimitrijević (1979: 260) smatra da su tamnije boje uglavnom dobivali od željeznih oksida, dok je bijela boja vjerojatno bila organskog porijekla.

Rane razvojne faze starčevačke kulture obilježilo je ukrašavanje utiskivanjem prstiju ili uz pomoć instrumenata poput snopa grančica (Težak-Gregl, 1998: 68). Tako se i prvi stupanj prema Dimitrijevićevoj podjeli – *monokrom* – upravo tako i naziva zbog izostanka slikane keramike, a u tom se stupnju još ne upotrebljava ni barbotinska tehnika (Težak-Gregl, 1998: 70). U sljedećem, *linear A* stupnju dolazi do pojave barbotinskog ukrašavanja i slikanja bijelo obojenom smjesom na crvenoj podlozi, a motivi su pravocrtni i krivocrtni, sastavljeni od ravnih linija ili niza točkica (Z. Marković, 1994: 70; Težak-Gregl, 1998: 71).

Stupanj *linear B* donosi promjenu u boji motiva koji sada postaju tamni – crne, sive ili tamnosmeđe boje, dok se bijelo slikanje javlja vrlo rijetko (Minichreiter, 1992: 41; Težak-Gregl, 1998: 71). Motivi su linearni, a obuhvaćaju: šrafirane ili neispunjene trokute, klinaste trake, cik-cak motive, paralelne linije, mrežaste uzorke (Slika 17 a), šrafirane trokute, niz valovnica (Slika 17 b) i tzv. motiv masline (Z. Marković, 1994: 70; Minichreiter, 1992: 41; Schubert, 1999: 34). Dekoracija obično obuhvaća borduru ispod usta posude (Slika 17 a i b), dok se vertikalno od nje prema dnu posude najčešće šire klinaste trake, a tek rjeđe druge kompozicije (Dimitrijević, 1979: 245). Zabilježena je i pojava oslikavanja unutarnjeg dijela posuda, ali samo u rijetkim slučajevima, te se rijetko može javiti i slikanje bijelom bojom (Z.

Marković, 1994: 71). Poznati nalazi slikane keramike tog stupnja pronađeni su na lokalitetima Vučedol – Gradac i Vinkovci – Hotel/Tržnica, a zanimljivo je što ulomci ukrašeni tehnikom slikanja na potonjem lokalitetu čine 44,63% od ukupnog keramičkog materijala što svjedoči o njihovoj raširenosti (Z. Marković, 1994: 71).



Slika 17 Ulomci keramičkih posuda s lokaliteta Vinkovci – Tržnica ukrašeni tehnikom slikanja, starčevačka kultura, *linear B* (prema Dimitrijević, 1979: T. XLI: 7, 4).

Girlandoidni stupanj obuhvaća slikanje bijelom i tamnim bojama, a kod motiva dolazi do veće složenosti pravocrtnih i pojave različitih zaobljenih motiva poput girlanda i lukova (Težak-Gregl, 1998: 71). Ovaj je stupanj zastupljen na nalazištu u Sarvašu odakle potječu neki ulomci oslikani bijelim, a neki tamnim motivima poput dvoreda trokuta (Z. Marković, 1994: 71; Schubert, 1999:).

U klasičnoj fazi starčevačke kulture grubo se posuđe ukrašava kaneliranim i bubuljičastim barbotinom, dok se kod finog posuđa nastavlja s oslikavanjem (Težak-Gregl, 1998: 71). Zanimljivo je što istovremeno egzistiraju *linear C* u zapadnom dijelu prostiranja u kontinentalnoj Hrvatskoj, primjerice na lokalitetu Pepelana, i *spiraloid A* u istočnom dijelu (Minichreiter, 1993: 10; Težak-Gregl, 1998: 71). Najčešći naslikani motivi u stupnju *linear C* su bordure uz obod posude sastavljene od jedne, dvije ili tri linije, a prema trбуhu su se od njih spuštali snopovi linija koji su često oblikovani u viseće trokute ili uzorak mreže (Minichreiter, 1992: 49). Razlika u tehnici slikanja je u motivima, uz *linear C* ponajprije se vežu pravocrtni motivi, dok je za *spiraloid A* tipično ukrašavanje tekućim ili osmičastim spiralama, a zadržava se i motiv girlande (Z. Marković, 1994: 71; Težak-Gregl, 1998: 71). Slikani ukrasi *spiraloid A* stupnja ponajprije su smeđe i crne, a rjeđe bijele i crvene boje (Z. Marković, 1994: 71).

Stupanj *spiraloid B* pod utjecajem vinčanske kulture donosi bikonično oblikovanje posuda, no grubo se posuđe i dalje ukrašava barbotinom, samo što je on sada pažljivije izrađen

pa tvori krivocrtni ili girlandni motiv (Težak-Gregl, 1998: 72). Kod slikanja je dominantan motiv spirale koji se pojavljuje hiperdimenzioniran preko cijele površine (Slika 18) ili pak u nizu poput friza, a važno je naglasiti da se počinje ukrašavati polikromno (Težak-Gregl, 1998: 68). Osnovu je činila široka smeđa ili crna linija uz čiji se rub kao bordura dodavala uža bijela linija (Minichreiter, 1992: 49; Težak-Gregl, 1998: 73). Uz geometrijske motive poput rascijepljenih i klinastih traka koji ostaju u upotrebi još iz prethodnih stupnjeva, pojavljuje se i meandar (Težak-Gregl, 1998: 73).



Slika 18 Keramička posuda s lokaliteta Vinkovci – Tržnica ukrašena slikanjem, starčevačka kultura, *spiraloid B* (prema Težak-Gregl, 1998: sl. 4).

Važno je naglasiti da u ovom stupnju dolazi do smanjivanja postotka slikane keramike u ukupnoj proizvodnji keramičkog posuđa na manje od 20%¹⁴ (Z. Marković, 1994: 72). Čini se da u kasnoj fazi starčevačke kulture tehnika slikanja gubi na značaju pod utjecajem srednjoneolitičkih kulturnih pojava, a čemu u prilog ide i pojava „crusted“ slikanja (Dimitrijević, 1979). S. Dimitrijević kao jedan od primjera „proto-crusted“ slikanja navodi bikoničnu posudu s lokaliteta Vinkovci – Tržnica na kojoj je preko bijele prevlake slikan smeđi krivocrtni motiv, a oba su se sloja lako skidala (Dimitrijević, 1968: 54, 55).

¹⁴ Na lokalitetu Vinkovci – Tržnica tek je nešto više od 2% slikane keramike u *spiraloid B* stupnju starčevačke kulture (Z. Marković, 1994: 72).

5.3.2. Korenovska kultura

Keramičko posuđe korenovske kulture izvana je tamne boje zbog redukcijskog načina pečenja, no ono je neujednačeno pečeno te se redukcija zraka primjenjuje samo na kraju procesa pečenja što uzrokuje nejednaku boju presjeka i površine posuda, kao i površinske mrlje (Težak-Gregl, 1998: 90, 91). Posude su se ukrašavale tehnikom urezivanja, a motivi obuhvaćaju crte, vrpce, crte u obliku slova A i V, kukaste spirale i girlande uz koje se u kompoziciju ponekad uklapaju i ušice ili ispupčenja na truhu (Težak-Gregl, 1998: 91). Motivi se izvode jednostrukim ili paralelnim linijama koje tvore vrpce (Težak-Gregl, 1998: 91).

Keramički materijal korenovske kulture u pravilu nije se ukrašavao slikanjem, no postoje indicije da se crveno „crusted“ slikanje ipak koristilo, barem u određenoj mjeri (Težak-Gregl, 1993a: 26). Naime, S. Vuković i S. Dimitrijević su se tijekom svojih istraživanja susreli s ulomcima korenovske keramike na kojima su bili vidljivi tragovi slikanja, no ono se nije sačuvalo (Težak-Gregl, 1993a: 26). Težak-Gregl (1993a: 26) naglašava da to upućuje kako su nositelji korenovske kulture bili upoznati s upotrebom pigmenata, točnije okera, samo što se ne zna u koju svrhu.

5.3.3. Vinčanska kultura

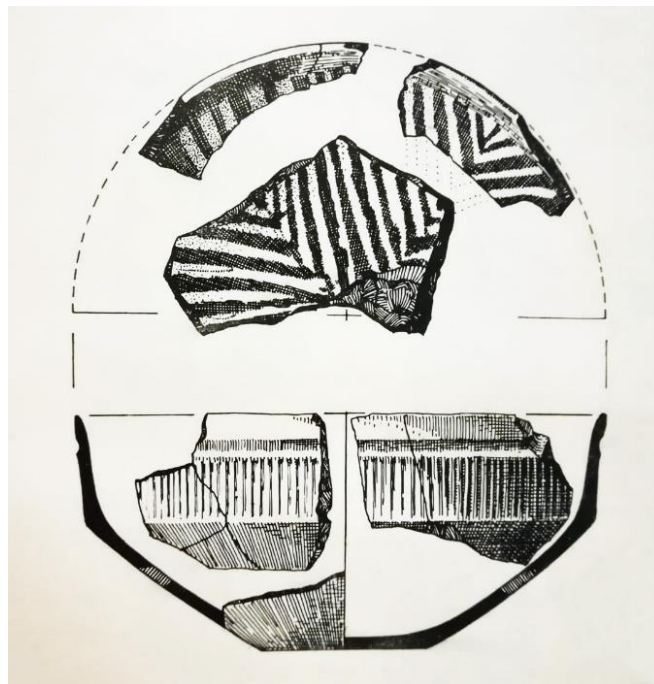
S vinčanskom kulturom dolazi do velikih promjena u keramičkoj proizvodnji, posebice u usporedbi sa starčevačkom kulturom. Dolazi do napuštanja oksidacijskog i uvođenja redukcijskog pečenja zbog čega su keramički proizvodi bili crne, sive ili tamnosmeđe boje, a njihova je površina bila glačana i polirana do visokog sjaja (Težak-Gregl, 1998: 79). Do promjena dolazi i u oblikovanju i vrstama posuda, dok ukrašavanjem dominiraju urezivanje i ubadanje (Težak-Gregl, 1998: 79).

Slikanje na posuđu poznato u starčevačkoj kulturi nestaje, ali se upotreba pigmenata nastavlja nanošenjem crveno obojene smjese na dijelove nekih posuda i na pojedine „ritualne“ predmete (Težak-Gregl, 1998: 79). Oslikavanje posuđa izvodi se nakon pečenja tzv. „crusted“ slikanjem, no ukrasi izvedeni tom tehnikom lako se otiru jer boja nije postojana (Z. Marković, 1994: 87; Težak-Gregl, 1998: 81). Važno je naglasiti da se takvo slikanje upotrebljava za ukrašavanje žrtvenika i plastike kroz čitavo trajanje kulture, dok se na posuđu javlja tek u fazi Vinča – Pločnik II (Garašanin, 1979: 167-168). Motivi su geometrijski i vrlo jednostavni, a obuhvaćaju: široke vodoravne vrpce, trokute, nizove okomitih crta, spiralne kuke i rjeđe meandre (Težak-Gregl, 1998: 81). Smjesa pigmenta najčešće je crvene, rjeđe bijele, a samo

kod rijetkih primjera žute boje (Težak-Gregl, 1998: 81). Potrebno je naglasiti da je keramički materijal vinčanske kulture pronađen u Slavoniji i zapadnom Srijemu teško razaznati od sopotskog jer on kako Z. Marković (1994) zaključuje: „Često predstavlja kompromis između materijalnih ili duhovnih shvaćanja između obje kulture“ (p. 87).

5.3.4. Sopotska kultura

Velik utjecaj vinčanske na sopotsku kulturu očituje se u keramičkoj proizvodnji, a obuhvaća redukcijski način pečenja, oblikovanje posuda i odmak od ukrašavanja tipičnog za starčevačku kulturu. Ipak, sopotska kultura u usporedbi s vinčanskom oskudijeva profinjenijim oblicima i efektnim ukrasima, posebice u početku svog razvoja (Težak-Gregl, 1998: 84). Za sopotsku je kulturu ponajprije svojstveno ukrašavanje duborezom i rovašenjem, no kasnije se pojavljuju i druge tehnike poput kaneliranja, glačanja, ubodnovrpčastog stila ukrašavanja, poznatog po spiralama i slikanja (Z. Marković 1994: 82-85; Težak-Gregl, 1998: 84, 85).



Slika 19 Keramička posuda s lokaliteta Otok, sopotska kultura, *stupanj III* (prema Dimitrijević, 1968: T. XVII: 3).

Kao i kod vinčanske kulture, upotreba pigmenata ponajprije je vidljiva u oslikavanju posuda nakon pečenja, odnosno „crusted“ slikanjem (Dimitrijević, 1968: 51). Za slikanje se ponajprije koristi pigment crvene boje, a iako se ta tehnika prvotno javlja u *stupnju II*, ona se

intenzivira u *stupnju III* (Dimitrijević 1979, 282-285; Z. Marković 1994, 84-85). Slikanje nakon pečenja karakteristično je za niz kasnoneolitičkih kulturnih pojava, a jedna od njih je lendeški kulturni kompleks koji nastaje pod utjecajem sopotske kulture (Težak-Gregl, 1998: 85). Slikanje na finoj keramici nastavlja se i u završnom *stupnju IV* pa se na finoj glačanoj keramici ponekad vidi trag slikanja smjesom crvene boje, ali rekonstrukcija motiva najčešće nije moguća (Dimitrijević, 1979: 284; Z. Marković, 1994: 85).

Efekt glačanja ili tzv. „Politurmuster“ jedna je od tehnika ukrašavanja korištenih u sopotskoj kulturi u kojoj se pojavljuje od kraja *stupnja I-B* (Dimitrijević, 1968: 39). Ta tehnika predstavlja utjecaj vinčanske kulture, a u kontekstu upotrebe pigmenata je bitna zbog toga što se u nekim slučajevima efekt glačanja povezuje s bojenjem (Dimitrijević, 1979: 284; Z. Marković, 1994: 85). Jedan je takav slučaj posuda iz Otoka (Slika 19) kod koje je „unutrašnja površina posude prevučena oker prevlakom prije glačanja, tako da je nakon glačanja neglačana traka ostala u mat oker boji na tamno smeđoj do crnoj osnovi; trake V-oblika raspoređene su također u krstolikoj osnovi“ (Dimitrijević, 1968: 51).

5.3.5. Tip Ražište sopotske kulture

Kao što je već ranije spomenuto, „crusted“ slikanje crvenim pigmentom prisutno je kod mnogih kulturnih pojava iz kasnog neolitika pa je prisutno i kod tipa Ražište, dok je slikanje prije pečenja zabilježeno, ali vrlo rijetko (Z. Marković, 1994: 77). Druge tehnike ukrašavanja uključivale su urezivanje, apliciranje, ubadanje i tehniku mrljastog pečenja (Z. Marković, 1994: 77).

5.3.6. Brezovljanski tip sopotske kulture

Keramičko je posuđe pečeno oksidacijskim procesom, ali se na pojedinim dijelovima primjenjuje redukcijski proces što uzrokuje oblikovanje plavosivih ili crnih mrlja koje služe kao ukras (Težak-Gregl, 1998: 93). Slikanje uz upotrebu crvenog pigmenta ima važnu ulogu te se češće koristi, nego u klasičnoj sopotskoj kulturi (Balen i Čataj 2014, 70-71). To je zanimljivo istaknuti jer je Dimitrijević (1979: 340) nakon svojih istraživanja zaključio da se slikanje rijetko koristi kao tehnika ukrašavanja, no opsežnija i novija istraživanja opovrgnula su tu tezu (Okroša Rožić, 2014: 402).

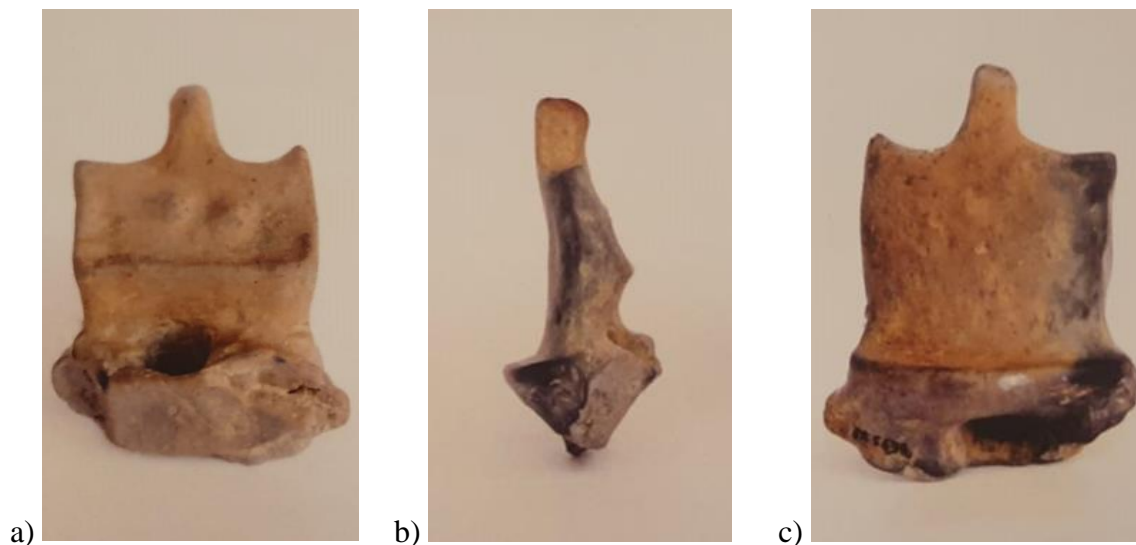
Slikani motivi izrađeni su crvenim i žutim pigmentom pomoću „crusted“ tehnike, što uzrokuje lako otiranje boje pod prstima i slabu vidljivost motiva (Okroša Rožić, 2014: 402). Slikani motivi često se ne mogu razabrati, ali kada su sačuvani, čine ih jednostavne i okomite ili vodoravne linije često smještene uz rub posude, a ponekad tragovi slikanja mogu biti prisutni i s unutarnje strane vrata posuđa (Z. Marković, 1994: 79; Okroša Rožić, 2003: 79; 2014: 402; Težak-Gregl, 1998: 93). Najpoznatija kompozicija motiva obuhvaća horizontalne linije smještene ispod usta posude i iz kojih vertikalno izlaze trake sastavljene od tri linije (Slika 20) (Dimitrijević, 1979: 340). Takav način slikanja ukazuje na kontakte brezovljanskog tipa s lendelskim kulturama, a nalazi koji to potvrđuju pronađeni su na više nalazišta Savske grupe u Sloveniji (Težak-Gregl, 1998: 93).



Slika 20 Idealna rekonstrukcija keramičke posude ukrašene tehnikom slikanja, brezovljanski tip sopotske kulture (prema Miloglav, 2014: 196, kat. br. 23).

U jednoj od zemunica u Brezovljanima pronađena je antropomorfna keramička figurica (Slika 21) s tragovima upotrebe crvenog pigmenta (Marković i Okroša Rožić, 2017: 6, 7; Okroša Rožić, 2014: 400). Figurica je stilizirana i prikazuje ženski torzo s naglašenim ramenima i grudima ispod kojih su prikazane prekrížene ruke uz koje se nalazi veliki otvor (Marković i Okroša Rožić, 2017: 7). Moguće je da se radi o figurici koja prikazuje žensku osobu u sjedećem položaju, ali je zbog oblikovanja stražnjeg dijela također moguće da se radi

o dijelu ručke s posude (Okroša Rožić, 2014: 400). Osim nekih sličnosti s figuricom iz Petriventea, nema pouzdanih analogija za ovu figuricu (Marković i Okroša Rožić, 2017: 7).



Slika 21 Antropomorfna keramička figurica iz Brezovljana prikazana: a) sprijeda, b) bočno, c) straga (prema Marković i Okroša Rožić, 2017: sl. 7-9).

5.3.7. Tip Pepelana sopotske kulture

Sličnosti s lendelskim kompleksom kultura zamjećuju se u keramičkoj produkciji poput slikanju crvenom, bijelom i žutom bojom (Balen i Čataj, 2014: 71; Z. Marković, 1994: 80). U oslikavanju se osim veza s lendelskim kulturama, mogu primijetiti i sličnosti s brezovljanskim tipom sopotske kulture, posebice po slikanju rubnih dijelova posuda širokim horizontalnim trakama (Z. Marković, 1994: 80). Ukrašavanje slikanjem je uobičajeno, a dokazi o pripremi pigmenata za bojenje pronađeni su unutar naselja (Z. Marković, 1994: 80).

Na lokalitetu Pepelana – Lug pronađena je zoomorfna figura s licem koje podsjeća na pticu i tragovima slikanja u obliku paralelnih, smeđih i crnih linija (Slika 22) (Z. Marković, 1994: 50, 81). Z. Marković (1994: 81) smatra da podsjeća na vinčanske figure s pticolikim licem i na primjere iz kruga moravske slikane plastike. Bitno je naglasiti da pojedini autori ovu figuru pripisuju tipu Pepelana (Z. Marković, 1994: 81), dok ju drugi svrstavaju u tip Seče (Minichreiter, 1990: 29; 2014: 74).



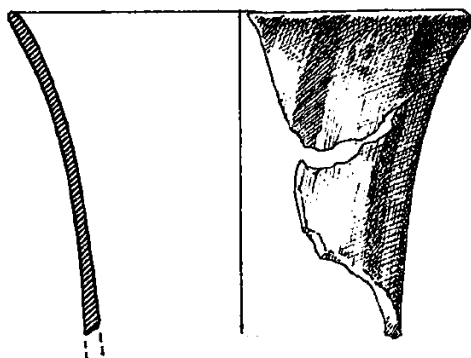
Slika 22 Keramička figurica s lokaliteta Pepelana na kojoj su pronađeni tragovi pigmenta (prema Balen i Čataj, 2014: 70, kat. br. 211).

5.3.8. Tip Seče sopotske kulture

Seče tip predstavlja kontinuirani razvoj neolitičkih kultura u eneolitik (Z. Marković, 1994: 89). Osim slikanjem, ukrašavanje je izvedeno žlijebljenjem, urezivanjem, žigosanjem, apliciranjem, rovašenjem i utiskivanjem (Balen i Čataj 2014, 71-72; Z. Marković, 1994: 89). Slikanje se često pronalazi samo u tragovima koji upućuju da je crveno obojena smjesa nanošena kao grubi premaz (Z. Marković, 1994: 89).

5.3.9. Lendelska kultura u kontinentalnoj Hrvatskoj

Predstavnik kompleksa kasne lendelske kulture u Hrvatskoj je lokalitet Ozalj – Stari grad. Keramički materijal pronađen na tom nalazištu obuhvaća ponajprije kvalitetno ciglastocrveno keramičko posuđe koje nema ukrasa osim ovalnih izbočina ili udubina (Težak-Gregl, 1993b: 167; 2005: 156). Ipak, prisutna je i upotreba pigmenata pa je tako dio tog posuđa po čitavoj vanjskoj strani premazan tamnocrvenom bojom, a s unutarnje strane ta boja se nalazi uz obod posude (Težak-Gregl, 1993b: 167; 2005: 156). Na jednom je ulomku pretpostavljeno i slikanje okomitih vrpce tamnom bojom (Slika 23) (Težak-Gregl, 1993b: 167).



Slika 23 Ulomak keramičke posude ukrašen crnim slikanim motivima s lokaliteta Ozalj – Stari grad (prema Težak-Gregl, 1993b: T. 2/4).

Na manjem dijelu ulomaka uočeno je drugačije ukrašavanje površine keramike, a ono podrazumijeva oslikavanje bijelom (Slika 33) ili crvenom bojom nakon pečenja (Slika 32) (Težak-Gregl, 1993b: 166; 2005: 158). Sami motivi su jednostavni i linearni, a obuhvaćaju široke okomite vrpce ili uže linije (Težak-Gregl, 1993b: 166; 2005: 158).

6. Materijal i metode

6.1. Materijal

Materijal korišten za kemijske analize pigmenata prikupljen je s pet lokaliteta koji pripadaju posve različitim područjima kontinentalne Hrvatske (Slika 24). Na krajnjem istoku kontinentalne Hrvatske, u zapadnom Srijemu, nalazi se Bapska – Gradac, u Baranji lokalitet Beli Manastir – Popova zemlja, u zapadnoj Slavoniji Badljevena – Mali kraj, u Prigorju lokalitet Brezovljani, a u zapadnom dijelu kontinentalne Hrvatske, u Pokuplju, nalazi se Ozalj – Stari grad. Sa svakog su lokaliteta uzeta dva uzorka, što znači da je ukupno analizirano deset ulomaka slikane keramike.



Slika 24 Karta s označenim arheološkim lokalitetima iz kojih potječe analizirani materijal: Badljevena – Mali kraj, Beli Manastir – Popova zemlja, Bapska – Gradac, Brezovljani i Ozalj – Stari grad (izradila: G. Perhaj; izvor karte: https://d-maps.com/carte.php?num_car=5352&lang=en).

Kako ulomci potječu s različitih lokaliteta, oni pripadaju i različitim fazama neolitika kontinentalne Hrvatske, od ranoneolitičke starčevačke kulture pa do kasne lenčelske kulture koja se javlja na kraju neolitika na ovim prostorima. U sljedećim će poglavljima biti više riječi o svakom od nalazišta, uzorcima, njihovoj kulturnoj pripadnosti i obilježjima.

6.1.1. Badljevina – Mali kraj

Arheološki lokalitet Mali kraj nalazi se na udaljenosti od jednog kilometra jugozapadno od sela Badljevine, u blizini rijeke Bijeje (Lapić, 2019: 5). Taj se prostor proteže zapadnim obroncima Papuka, dijelom zvanim Ravna gora (Lapić, 2019: 5). Lokalitet je 2017. godine ubiciran tijekom terenskog pregleda povodom izgradnje magistralnog plinovoda Omanovac-Daruvar, a zaštitna su arheološka istraživanja provedena 2018. godine pod vodstvom J. Lapić iz tvrtke Geoarheo d.o.o. (Lapić, 2019: 3). Tijekom tih je istraživanja pronađen arheološki materijal koji pripada trima neolitičkim kulturama - starčevačkoj (*spiraloid B*), korenovskoj i sopotskoj kulturi regionalnih karakteristika (Lapić, 2019: 67).



Slika 25 Detalj keramičkog ulomka (PN-144) s tragovima linearnog ukrasa s lokaliteta Badljevina – Mali kraj (fotografirala G. Perhaj).

Ulomci keramike na kojima su provedene analize pigmentata izdvojeni su iz skupova keramičkih ulomaka pod brojem PN-144 (Prilog 2, Slika 25) i PN-3 (Prilog 3). Oba ulomka keramike potječu iz ukopa (SJ 74/75 i SJ 370/371) zapunjenih tamnosmeđo-sivom zemljom s primjesama lijepa i nalazima keramike, a u slučaju SJ 370/371 pronađeni su i nalazi ulomaka

glačanih kamenih alatki i sirovinskog kamena (Lapić, 2019: 32, 35). Navedeni nalazi pripadaju *spiraloid B* stupnju starčevačke kulture, a kao i ostali primjerci fine starčevačke keramike, imaju površinu crvenosmeđe boje (Lapić, 2019: 51). Slikani su motivi jednostavni, pravolinijski i statični, izvedeni su u obliku klinastih traka smjesom tamne, odnosno crnosmeđe boje (Slika 25) (Lapić, 2019: 51-52).



Slika 26 Kamena sirovina pronađena na lokalitetu Mali kraj (fotografirala G. Perhaj).



Slika 27 Žrvanj s tragovima pigmenata pronađen na lokalitetu Badljevina – Mali kraj (fotografirala G. Perhaj).

Osim ulomaka keramike koji svjedoče o upotrebi pigmenata, u Malom kraju pronađeno je i više primjeraka kamene sirovine (Slika 26) koja je vjerojatno bila korištena u svrhe bojenja, kao i žrvanj (Slika 27) s tragovima crvene boje koji pak direktno upućuje na usitnjavanje i pripremu pigmenata, odnosno jasno vidljiv lanac operacija.

6.1.2. Beli Manastir – Popova zemlja

Položaj Popova zemlja nalazi se zapadno od Belog Manastira, u blizini starog korita rijeke Karašice (Los, 2017: 4; Ožanić Roguljić, 2014: 30). S ciljem određivanja rasprostiranja arheološkog nalazišta, tijekom 2013. godine provedeno je probno zaštitno istraživanje koje je prethodilo budućim radovima na izgradnji autoceste A5 Beli Manastir – Osijek – Svilaj (Ožanić Roguljić, 2014: 29). Tim je istraživanjem utvrđena prisutnost neolitičke starčevačke i sopotske kulture, ali i arheološki materijal iz brončanog doba i rimskog razdoblja (Ožanić Roguljić, 2014: 29, 33). Tijekom 2014. i 2015. godine provedena su daljnja arheološka istraživanja pod vodstvom Josipa Burmaza iz tvrtke Kaducej d.o.o. (Los, 2017: 4). Tim je istraživanjima na sjevernom dijelu rasprostiranja lokaliteta pronađen arheološki materijal koji pripada neolitiku (starčevačkoj i lenđelskoj kulturi), eneolitiku (badenskoj i vučedolskoj kulturi) i antici (Los, 2017: 8, 19).



Slika 28 Detalj keramičkog ulomka (PN-645) s tragovima linearnog ukrasa s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja (fotografirala G. Perhaj).

Ulomci poslani na kemijsku analizu u terenskoj su dokumentaciji evidentirani kao PN-645 (Prilog 4, Slika 28) i PN-695 (Prilog 5). Slikani ukrasi na tim ulomcima izvedeni su pravocrtnim motivima tamne, crne boje na površini posude narančastosmeđe boje. Keramički

ulomak PN-695 ukrašen je paralelnim linijama koje tvore statičnu kompoziciju motiva (Prilog 5). Općenito je slikanje na neolitičkim ulomcima s ovog lokaliteta slabo zastupljeno te se uz crne geometrijske motive, pojavljuje i u obliku premaza crvene boje (Los, 2017: 47). Ulomak PN-645 pronađen je u sklopu SJ 1285/1286 koji se interpretira kao objekt 21, a u kojem je zastupljena veća količina drugih nalaza keramike, kao i životinjskih kostiju (Terenska dokumentacija: Beli Manastir – Popova zemlja). Drugi keramički ulomak (PN-695) nalazio se u kontekstu jame s nalazima (SJ 1637/1638) koja je uz druge ulomke keramičkih posuda sadržavala ostatke životinjskih kostiju, tragove zapečene zemlje i manjeg vatrišta (Terenska dokumentacija: Beli Manastir – Popova zemlja). Analizirani ulomci keramike vjerojatno pripadaju kasnijoj fazi starčevačke kulture, stupnju *spiraloid B*.

6.1.3. Bapska – Gradac

Neolitičko naselje Bapska – Gradac nalazi se na kilometar udaljenosti od sela Bapske u administrativnom području grada Iloka na krajnjem istoku kontinentalne Hrvatske (Burić, 2011: 42). Lokalitet je smješten na početnim zapadnim obroncima Fruške gore u zapadnome Srijemu (Burić i Težak-Gregl, 2009: 85). Povijest istraživanja lokaliteta započinje sedamdesetih godina 19. stoljeća, djelovanjem lokalnog učitelja M. Epnera. Prva probna istraživanja 1911. godine provode V. Hoffillera i M. Vohalski, no kako ta istraživanja iza sebe nisu ostavila mnogo arheoloških podataka, veliku su važnost imala daljnja istraživanja provedena od 1939. do 1940. godine pod vodstvom R. R. Schmidta i 1964. godine pod vodstvom S. Dimitrijevića (Burić, 2009: 34-39; Burić i Težak-Gregl, 2009: 86; Dimitrijević, 1968: 12–13). Novija istraživanja pod vodstvom M. Burića započela su 2007. godine te su se provodila sve do 2018. godine.

Na lokalitetu je zabilježena prisutnost različitih kulturnih grupa među kojima se ističu neolitičke. Bapska – Gradac prvenstveno je nalazište sopotske kulture, ali ima i snažnu prisutnost vinčanske kulture te je jedini zabilježeni hrvatski lokalitet s vinčanskim horizontom (Burić, 2011: 43). Na temelju starijih istraživanja i prema mišljenju V. Miložića smatra se mogućim da se ispod sopotskih i vinčanskih slojeva nalazi horizont kasne starčevačke kulture, ali se toj tezi, potaknut vlastitim istraživanjem na lokalitetu, protivio S. Dimitrijević, a zasada još nije potvrđena ni novijim istraživanjima (Burić, 2011: 44).

Za kemijske analize odabrani su keramički ulomci PN-628 (Prilog 7) i PN-734 (Prilog 6). Oba ulomka potječu s novijih istraživanja pa je tako PN-628 iskopan tijekom 2015. godine,

a PN-734 tijekom istraživanja 2018. godine (Terenska dokumentacija: Bapska – Gradac). Oba su ulomka ukrašena crvenim „crusted“ slikanjem, samo što na PN-734 nema izraženog motiva, dok PN-628, koji je zapravo odlomljena ručka posude, ima bradavičasti ukras i jasno oblikovanu statičnu kompoziciju širokih paralelnih linija. Na drugim su slikanim keramičkim ulomcima s lokaliteta također pronađeni tragovi upotrebe crvenog pigmenta (Slika 29), ali kako je on nanošen nakon pečenja, lako se skida i time uništava (Burić, 2011: 73). Analizirani ulomci pripadaju sopotskoj ili vinčanskoj kulturi, no teško ih je pripisati samo jednoj od njih s obzirom da su obje zastupljene na lokalitetu i kako je za obje karakteristična ova tehnika slikanja.

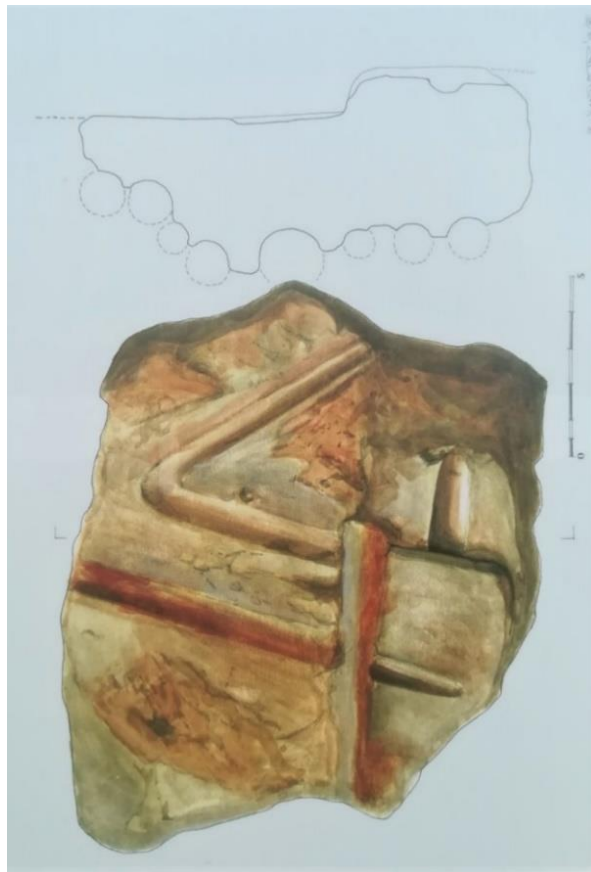


Slika 29 Detalj keramičkog ulomka s tragovima crvenog pigmenta s lokaliteta Bapska – Gradac (fotografirala G. Perhaj).

Apsolutno datiranje nije provedeno unutar slojeva iz kojih potječu odabrani keramički ulomci, ali su datirani uzorci iz Dimitrijevićevog istraživanja 1964. godine i iz ranijih slojeva novijih, Burićevih istraživanja te oni obuhvaćaju razdoblje od 4900. do 4400. pr. Kr.¹⁵ (Burić, 2011: 77; Burić i Težak-Gregl, 2009: 89).

¹⁵ Bln-348 (ugljen): 4881 – 4488 cal BC σ 2; Beta-241657 (sjemenke žita): 4680 – 4460 cal BC σ 2; Beta-24165 (spaljena kost): 4560 – 4440 cal BC σ 2; OxA-23592 (kost): 4681 – 4462 cal BC σ 2; OxA-23593 (kost): 4681 – 4463 cal BC σ 2 (Burić, 2011: 77; Burić i Težak-Gregl, 2009: 89).

Uz ulomke slikane keramike, tragovi upotrebe pigmenata na nalazištu Bapska – Gradac pronađeni su i na kućnome lijepu (Burić, 2011: 73; Burić i sur., 2013: 44). Jedan od takvih primjeraka ukrašenoga kućnoga lijepa pronađen je u sklopu kuće 1 (Slika 30), a ukrašen je kombinacijom tehnike žlijebljenja i slikanja pri čemu su prstima oblikovani linearni motivi (usporedni, poprečni i tzv. *chevron* motivi), od kojih su neki ispunjeni smjesom crvene boje (Burić, 2011: 73).



Slika 30 Ukrašen kućni lijep iz kuće 1 na lokalitetu Bapska – Gradac (prema Burić, 2011: sl. 63).

Uz tragove bojenja na arhitekturi, u Bapskoj je unutar jedne od kuća uz kupolastu peć pronađen grumen željeznog karbonata (Burić, 2014: 54). Važnost tog nalaza je što otkriva dio mogućeg procesa pripreme pigmenata kod kojeg je dobivanje hematita omogućavalo crveno slikanje na keramici i arhitekturi (Burić, 2014: 54).

6.1.4. Brezovljani

Lokalitet Brezovljani nalazi se na brežuljkastom oraničnom području udaljenom 13 kilometara južno od Križevaca (Marković i Okroša Rožić, 2017: 3; Okroša Rožić, 2014: 397). Samo je nalazište 1971. godine otkriveno u selu Gornji Brezovljani prilikom kopanja usjeka za proširenje postojeće ceste (Dimitrijević, 1978: 81). O tada otkrivenim arheološkim nalazima obaviješten je S. Dimitrijević koji je prepoznao važnost lokaliteta, skupio sredstva i 1973. godine započeo s prvim istraživanjima zahvaljujući kojima je definiran brezovljanski tip sopotske kulture (Dimitrijević, 1978: 81; Okroša Rožić, 2003: 75). U blizini Dimitrijevićevog mjesta iskopavanja 2002. godine započela su daljnja sustavna istraživanja pod vodstvom L. Okroše Rožić uz stručnu pomoć Z. Markovića, a završila su 2016. godine (Okroša Rožić, 2003: 75; Marković i Okroša Rožić, 2017: 3, 4).

Na lokalitetu je uz brezovljanski tip sopotske kulture zabilježena i prisutnost ranoneolitičke korenovske i eneolitičke lasinjske kulture, što svjedoči o kontinuitetu naseljavanja tog prostora (Okroša Rožić, 2003: 75). Apsolutno datiranje za horizonte brezovljanskog tipa sopotske kulture provedeno je na dvama uzorcima te obuhvaća razdoblje od 4900. do 4500. pr. Kr.¹⁶ (L. Okroša Rožić, osobna komunikacija, 14.9.2020.).



Slika 31 Detalj keramičkog ulomka (inv. br. 9248) s tragovima pigmenta s lokaliteta Brezovljani (fotografirala G. Perhaj).

¹⁶ DeA- 8334 (ugljen): 4842 – 4727 cal BC σ 2; DeA-5160 (ugljen): 4767 – 4550 BC σ 2 (L. Okroša Rožić, osobna komunikacija, 14.9.2020.).

Ulomci keramike poslani na analizu pripadaju brezovljanskom tipu sopotske keramike. Oba uzorka su ulomci keramičkih posuda, inv. br. 9248 (Prilog 8) i inv. br. 7366 (Prilog 9), koji su pronađeni tijekom istraživanja 2011. godine. Ulomci pronađeni u toj sezoni ukrašavani su „crusted“ slikanjem (Okroša Rožić, 2012: 196). Tragovi slikanja na ulomku inv. br. 9248 ukazuju na upotrebu crvenog i bijeložutog pigmenta, ali su jako istrošeni pa se ne može razaznati motiv koji je bio prikazan (Slika 31). No, na drugim je ulomcima zabilježeno ukrašavanje vodoravnim i okomitim linijama, a jedan je ulomak ukrašen nizom od četiri izbočine u kombinaciji s crvenim oslikavanjem (Okroša Rožić, 2012: 196). Drugi brezovljanski ulomak poslan na analize ukrašen je ravnomjernim crvenim „crusted“ slikanjem po cijeloj vanjskoj površini.

6.1.5. Ozalj – Stari grad

Tijekom ranih devedesetih godina 20. stoljeća provedena su zaštitna istraživanja uz srednjovjekovni dvorac Stari grad u Ozlju koja su ukazala na prisutnost, tada u kontinentalnoj Hrvatskoj, nepoznatog prapovijesnog kulturnog sloja (Čučković, n.d.: 2; Težak-Gregl, 1993b: 166; 2014: 91). Samo je nalazište smješteno u podnožju zapadnog Žumberačkog gorja na prirodno zaštićenoj uzvisini uz rijeku Kupu (Težak-Gregl, 2005: 155; 2014: 91). Uz neolitičke nalaze, pronađeni su i nalazi iz mlađih razdoblja koji upućuju da je područje Starog grada bilo naseljeno i u brončanom i željeznom dobu, kasnoj antici, srednjem vijeku i kasnijim razdobljima (Čučković, n.d.: 2; Težak-Gregl, 1993b: 167).



Slika 32 Detalj slikanog keramičkog ulomka (inv. br. 2121b) s lokaliteta Ozalj – Stari grad (fotografirala G. Perhaj).

Najveća koncentracija nalaza vezana je uz sjeverno dvorište Starog grada (Čučković, n.d.: 2). Na temelju tipa nasebinskih objekata i keramičkog materijala, arheološkim je

istraživanjima utvrđena njegova pripadnost kompleksu kasnih lendelskih kultura (Težak-Gregl, 2017: 126). Time taj lokalitet uz slovenske lokalitete čini južnu granicu prostiranja tog kompleksa te pripada kompleksu kasnih lendelskih kultura (Težak-Gregl, 2017: 126).

Apsolutna datacija arheološkog materijala s ovog nalazišta nije provedena pa T. Težak-Gregl (2005: 158) sugerira usporedbu sa samo dvadesetak kilometara udaljenim lokalitetom Moverne vasi u Sloveniji s kojom ozaljski Stari grad ima mnogo analogija u materijalu, a čiji neolitički sloj obuhvaća razdoblje od oko 4945. do 4265. cal BC (Sraka, 2013).

Za analize pigmenata korišteni su ulomci keramike inv. br. 2121b (Prilog 11, Slika 32) i inv. br. 2121d (Prilog 10). Ulomci keramičkih posuda pronađeni su tijekom istraživanja koja su se provodila između 1991. i 1995. godine (M. Razum, osobna komunikacija, 7.9.2020.). Oba ulomka na površini imaju prevlaku bež boje te su ukrašena tankim crvenim linearnim uzorcima koji se sastoje od više paralelnih linija, a koje na ulomku 2121d čine motiv trokuta (Težak-Gregl 1993b: 167; 2005: 158). Zanimljivo je što je ulomak 2121b oslikan na objema stranama, a unatoč dinamičnoj kompoziciji, nije jasno koji točno motiv linije čine (Slika 32). Također, slikanje se izvodi i bijelom bojom, posebice u mrežastom uzorku oblikovanom pastoznim slojevima boje (Slika 33) (Težak-Gregl 1993b: 167; 2005: 158). Osim tamnocrvene i bijele boje, na lokalitetu je u manjoj mjeri zastupljeno slikanje crnom bojom (Težak-Gregl 1993b: 167; 2005: 156).



Slika 33 Ulomak keramičke posude s tragovima bijelog slikanja s lokaliteta Ozalj – Stari grad (fotografirala G. Perhaj).

6.2. Metode

Izuzeto je 25 uzoraka pigmenata s 10 keramičkih ulomaka, koji su analizirani Ramanovom spektroskopijom i snimljeni pomoću infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom (FTIR). Uzorci su obuhvaćali 1 uzorak crvenog pigmenata i 1 uzorak crnog pigmenata s lokaliteta Badljevine – Mali kraj, 2 uzorka crnih pigmenata iz Belog Manastira – Popove zemlje, 4 uzorka crvenih pigmenata iz Bapske – Gradca, 3 uzorka crvenih pigmenata iz Brezovljana te 2 uzorka crvenih pigmenata s lokaliteta Ozalj – Stari grad¹⁷. Obje metode provedene su u Službi kemijsko-fizikalnih i toksikoloških vještačenja Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan Vučetić". Analize je provela dr. sc. Ivana Bačić, dipl. inž., glavna vještakinja za požare i eksplozije.

Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri uzoraka snimljeni su pomoću infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom proizvođača Bruker, model Alpha, u spektralnom rasponu 4000–400 cm^{-1} i razlučivanje 4 cm^{-1} . Spektri su rezultat uprosječivanja 10 snimaka. Mjerenja su provedena primjenom tehnike prigušene potpune refleksije (ATR) s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije (eng. *concave rubberband correction*) provedena je pomoću računalnog programa OPUS 7.0.

Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri snimljeni su pomoću Ramanovog disperzivnog spektrometra SENTERRA proizvođača Bruker u konfiguraciji s mikroskopom Olympus s objektivima za povećanje 20, 50 i 100×. Za pobudu uzoraka korišten je diodni laser (AlGaAs) valne duljine 785 nm. Raspršeno zračenje detektirano je CCD uređajem (eng. *charge-coupled device*) hlađenim Peltierovim elementom. Uzorci su analizirani pri uvjetima: povećanje 20×,

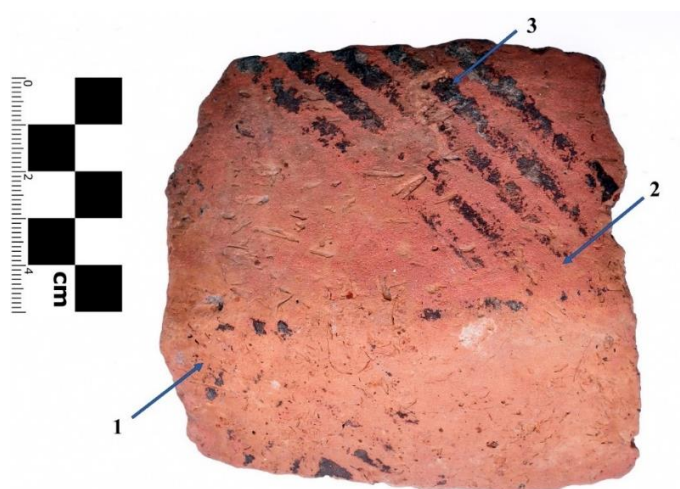
¹⁷ Ovdje navedeni uzorci odnose se na tragove slikanja vidljive na ulomcima, a uz njih su provedene analize na uzorcima površine lončarske smjese (3 crvena uzorka s lokaliteta Badljevine – Mali kraj, 2 crvena uzorka iz Belog Manastira – Popove zemlje, 2 crna uzorka iz Bapske – Gradca te 2 siva uzorka i jedan crn uzorak iz Brezovljana) i na tragovima bijelog materijala koji također nije nastao slikanjem (po jedan uzorak iz Belog Manastira – Popove zemlje i Bapske – Gradca). Rezultati analiza tih uzoraka nisu u fokusu ovog diplomskog rada pa će naglasak biti stavljen na u tekstu navedene crvene i crne pigmente nanosene slikanjem.

razlučivanje $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$, rešetka 1200abc, veličina pukotine $50\times 1000\text{ }\mu\text{m}$, snaga lasera 25 mW, vrijeme integracije 2 s, a prosječan spektar rezultat je 10 snimaka. Spektri su snimljeni u spektralnom području $72\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Korekcija bazne linije (eng. *concave rubberband correction*) provedena je pomoću računalnog programa OPUS 7.0.

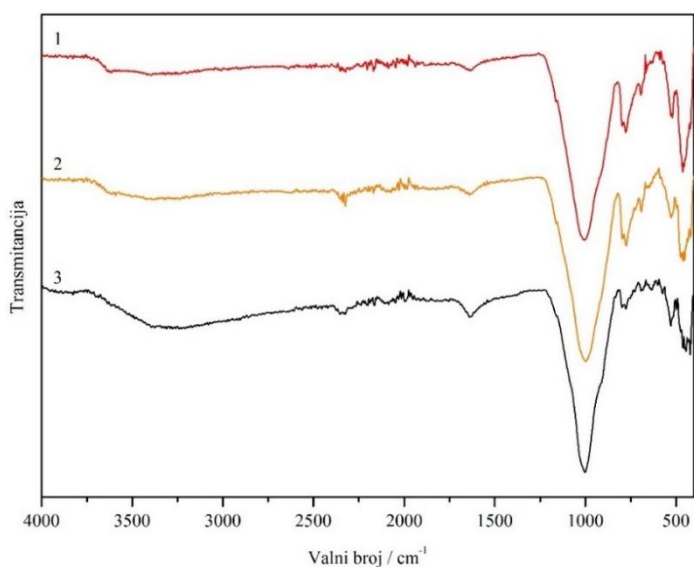
7. Rezultati kemijskih analiza

Prikazani su rezultati analize površinskog sloja traga obojenja na deset ulomaka keramike. Uz uzorke su priložene fotografije sa strelicama, koje upućuju na vrstu materijala koji je analiziran te su označeni brojevima, radi lakšeg snalaženja. Nisu prikazani Ramanovi spektri za uzorke za koje nije dobiven signal ili je signal ometala fluorescencija.

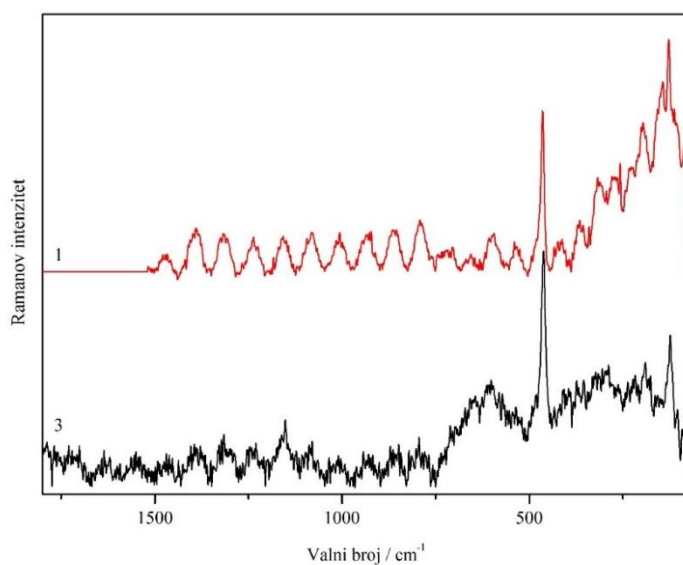
7.1. Badljevina – Mali kraj



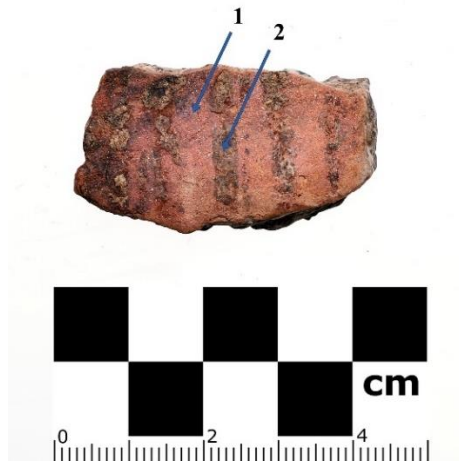
Slika 36 Ulomak keramičke posude PN-144 s lokaliteta Badljevina – Mali kraj s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).



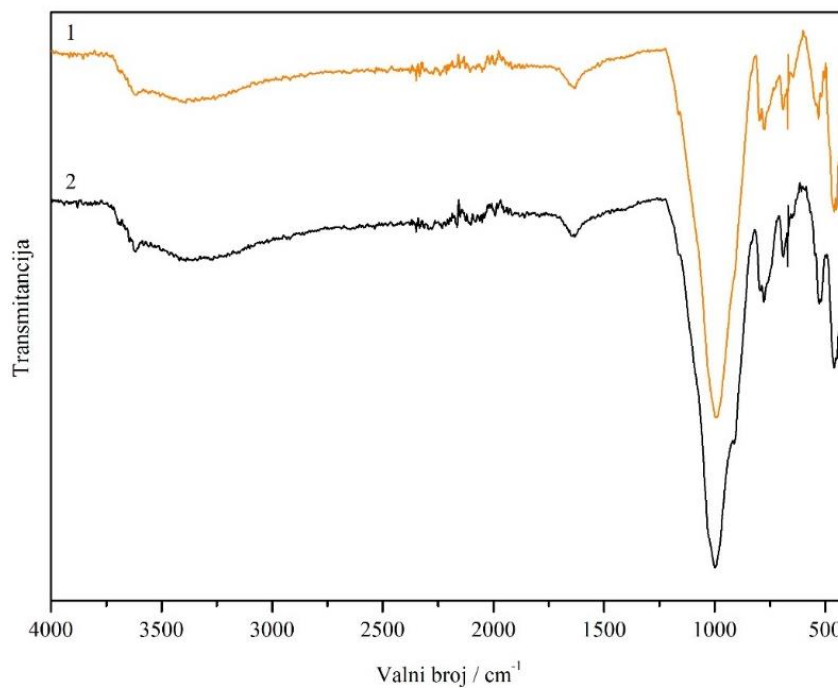
Slika 35 FTIR-ovi spektri 1) crvenog, 2) svjetlosmeđeg i 3) crnog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 370/371 PN-144.



Slika 34 Ramanovi spektri 1) crvenog i 3) crnog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 370/371 PN-144.



Slika 37 Ulomak keramičke posude PN-3 s lokaliteta Badljevina – Mali kraj s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

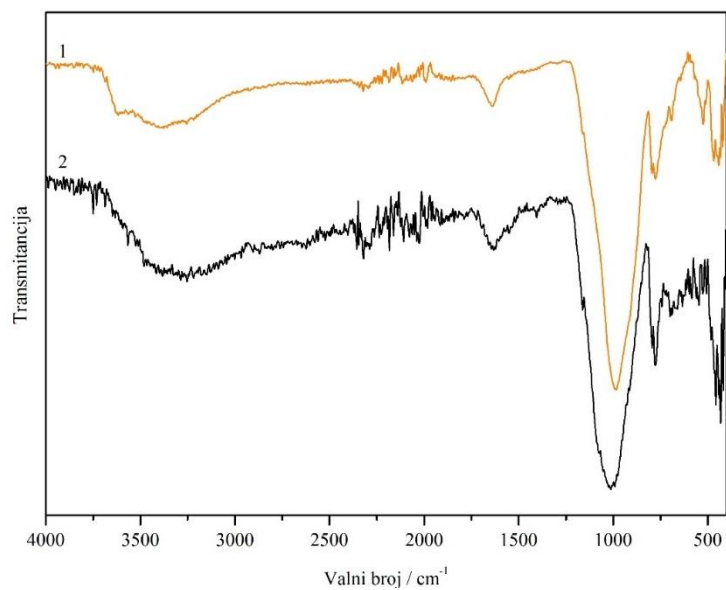


Slika 38 FTIR-ovi spektri 1) svjetlosmeđeg i 2) svjetlosmeđocrnog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 74/75 PN-3.

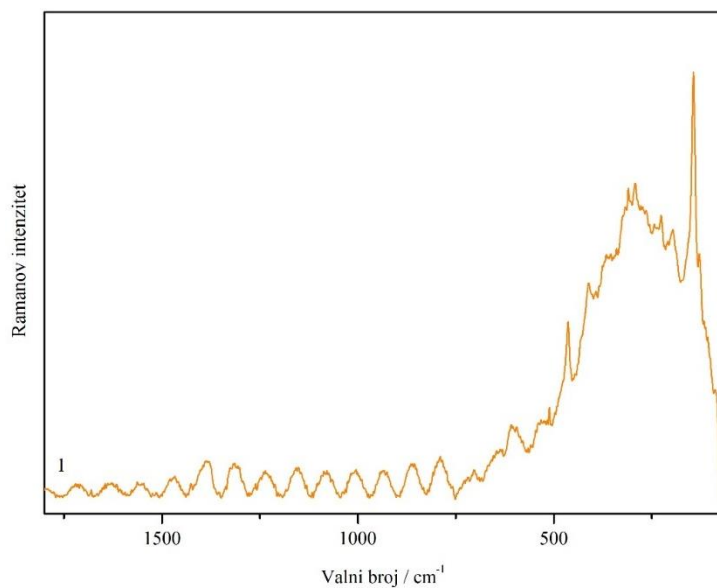
7.2. Beli Manastir – Popova zemlja



Slika 39 Ulomak keramičke posude PN-645 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).



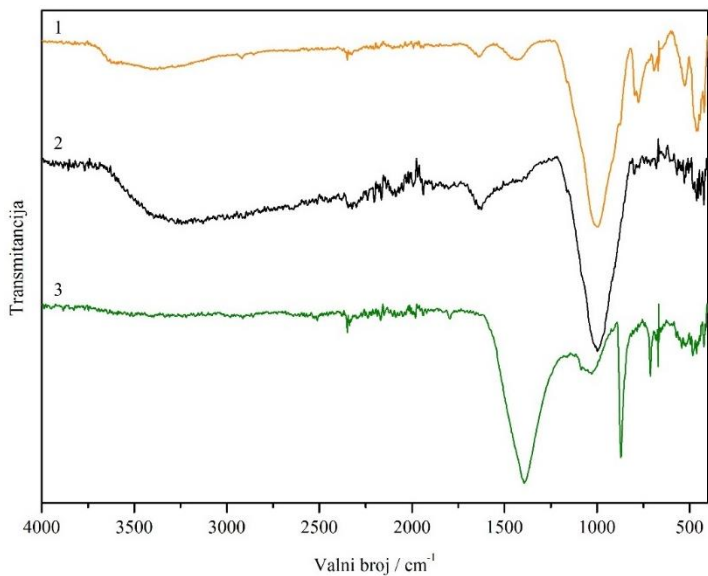
Slika 41 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg i 2) crnog sloja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1285 PN-645.



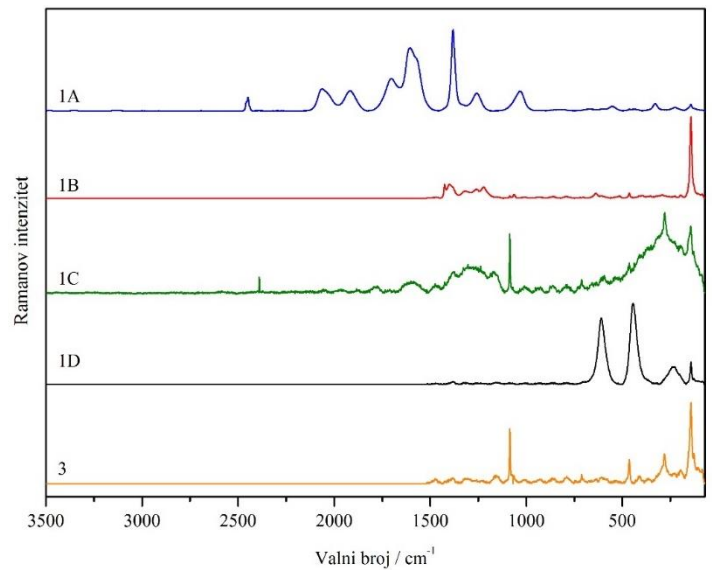
Slika 40 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1285 PN-645.



Slika 42 Ulomak keramičke posude PN-695 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

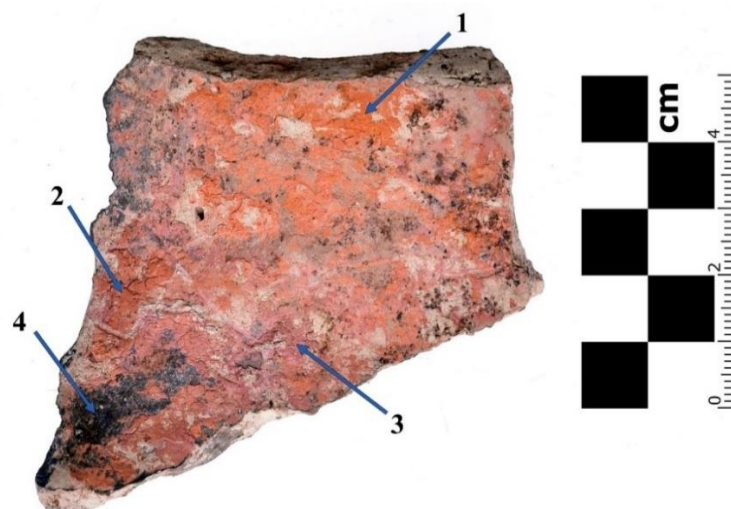


Slika 44 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg i 2) crnog sloja te 3) bijelih područja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695.

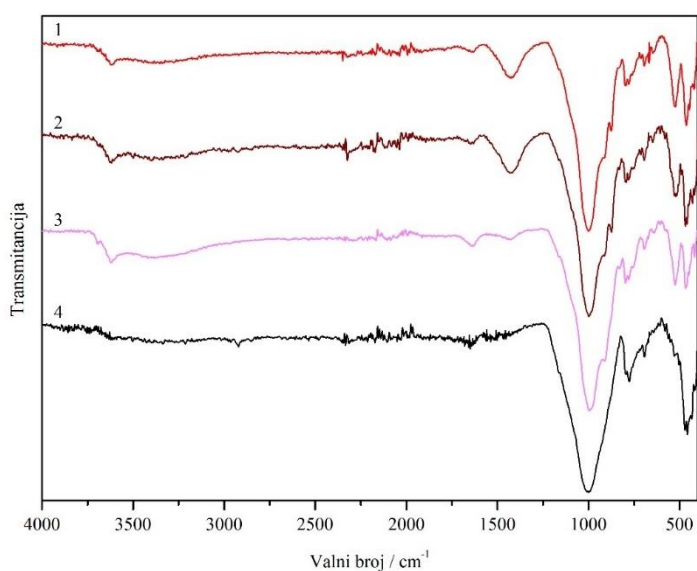


Slika 43 Ramanovi spektri 1) narančastosmeđeg sloja (analizirani na različitim položajima) i 3) bijelih područja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695.

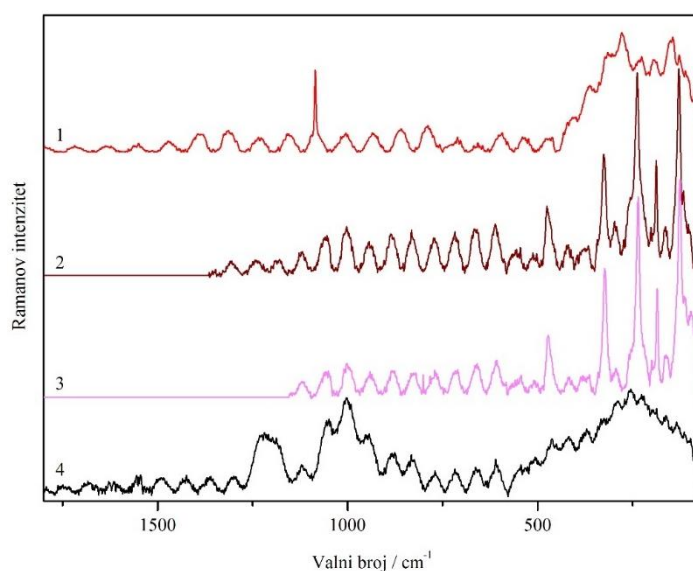
7.3. Bapska – Gradac



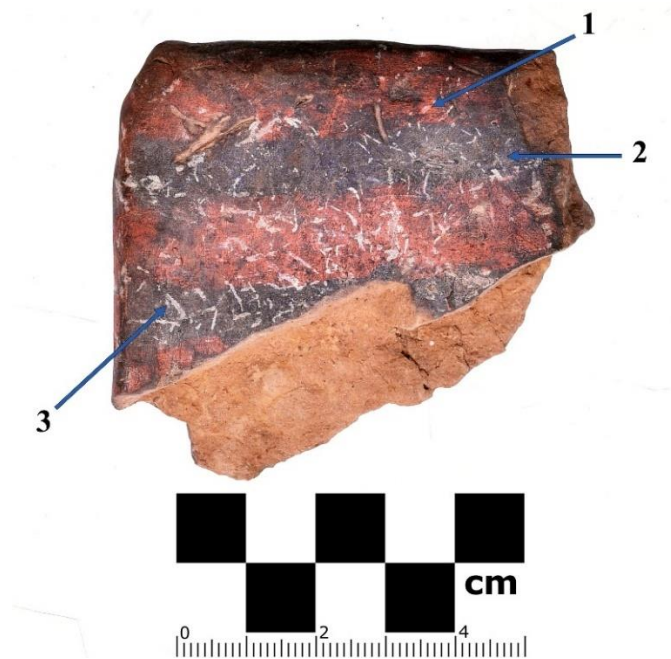
Slika 45 Ulomak keramičke posude PN-734 s lokaliteta Bapska – Gradac s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).



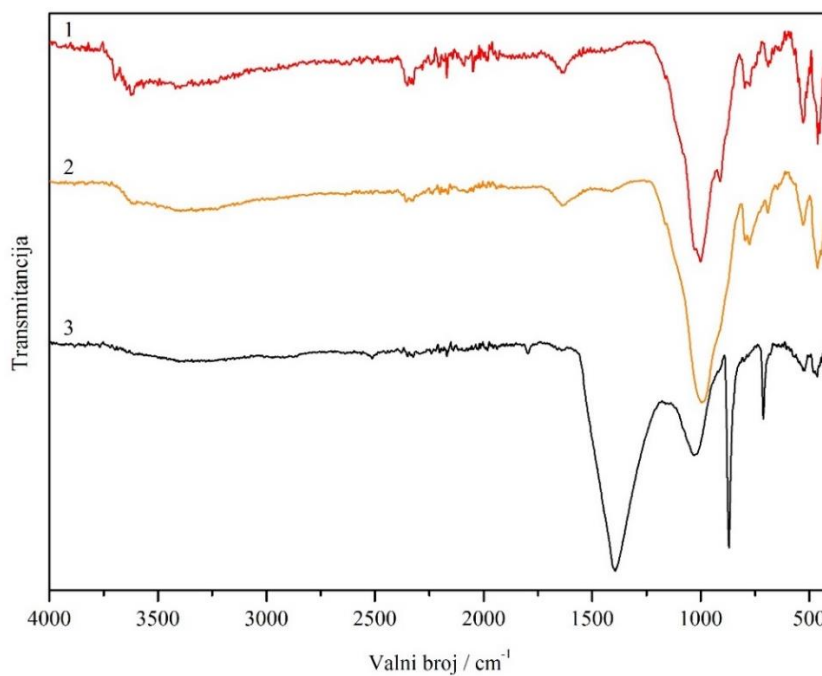
Slika 47 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg, 2) tamnije narančastosmeđeg, 3) prljavoružičastog i 4) crnog sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734.



Slika 46 Ramanovi spektri 1) narančastosmeđeg, 2) tamnije narančastosmeđeg, 3) prljavoružičastog i 4) crnog sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734.

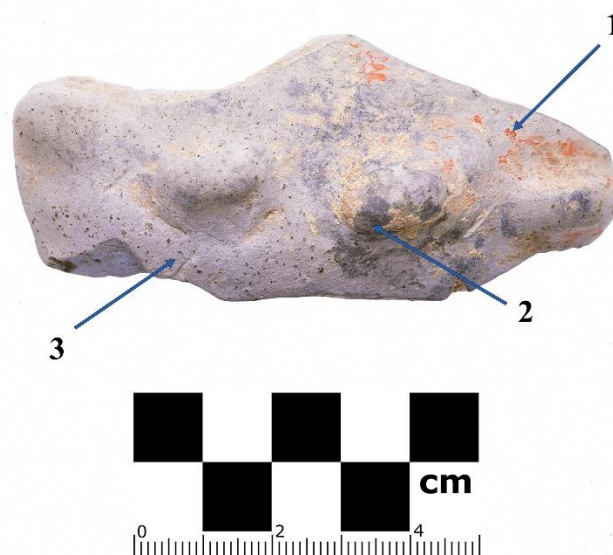


Slika 48 Ulomak keramičke posude PN-628 s lokaliteta Bapska – Gradac s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

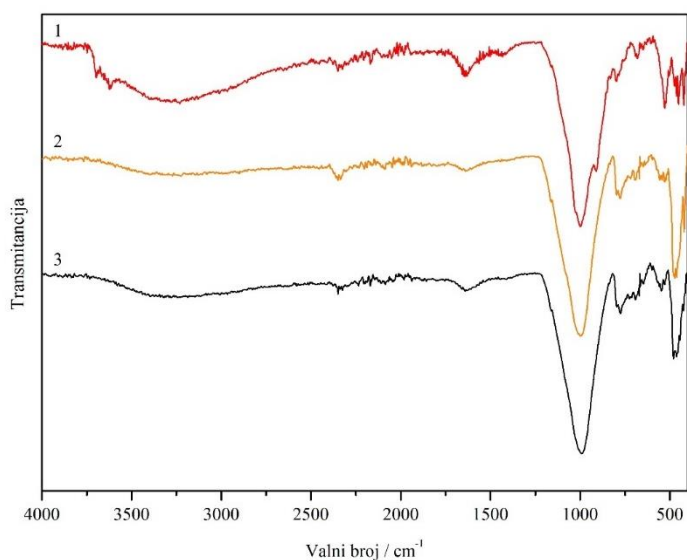


Slika 49 FTIR-ovi spektri 1) crvenog i 2) crnog sloja te 3) bijelih područja uzorka BAPSKA GRADAC SJ 38 PN-628.

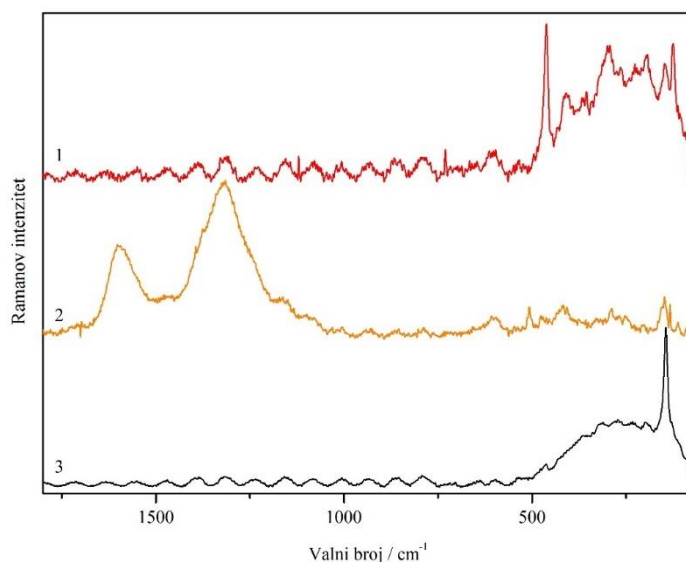
7.4. Brezovljani



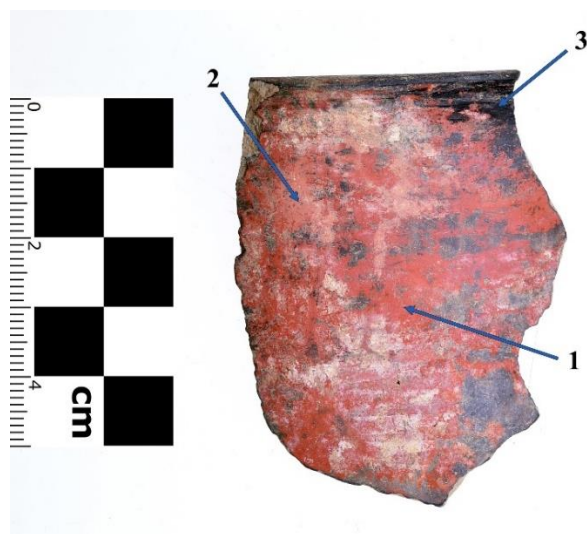
Slika 50 Ulomak keramičke posude inv. br. 9248 s lokaliteta Brezovljani s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).



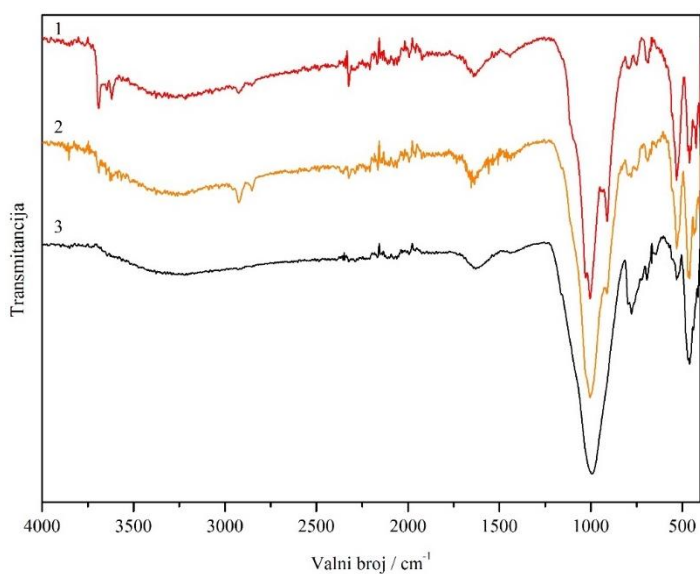
Slika 52 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmedeg, 2) tamnosivog i 3) svjetlosivog sloja uzorka BREZOVLJANI 9248 SJ 357 PN-813.



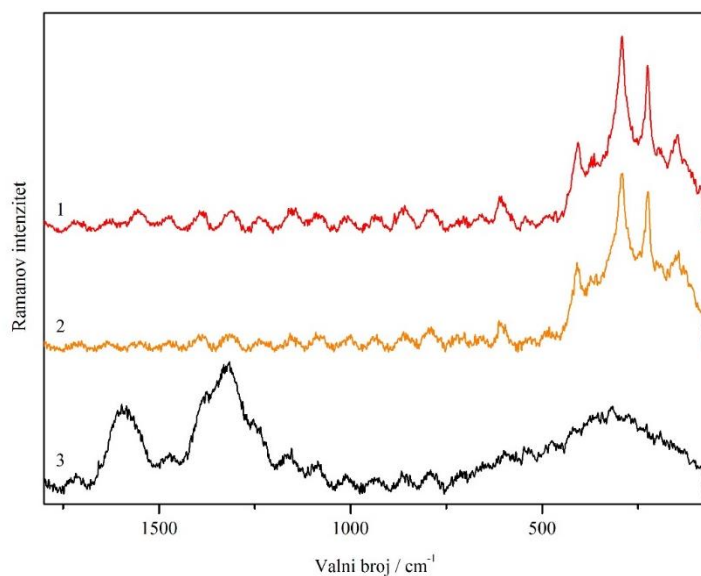
Slika 51 Ramanovi spektri 1) narančastosmedeg, 2) tamnosivog i 3) svjetlosivog sloja uzorka BREZOVLJANI 9248 SJ 357 PN-813.



Slika 53 Ulomak keramičke posude inv. br. 7366 s lokaliteta Brezovljani s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

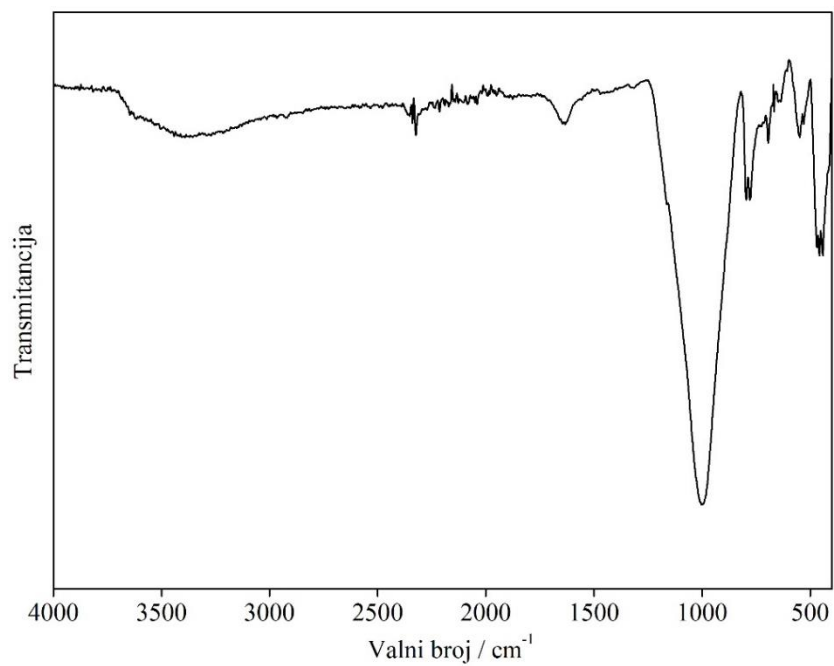


Slika 55 FTIR-ovi spektri 1) crvenog, 2) svjetlosmeđeg i 3) crnog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366.

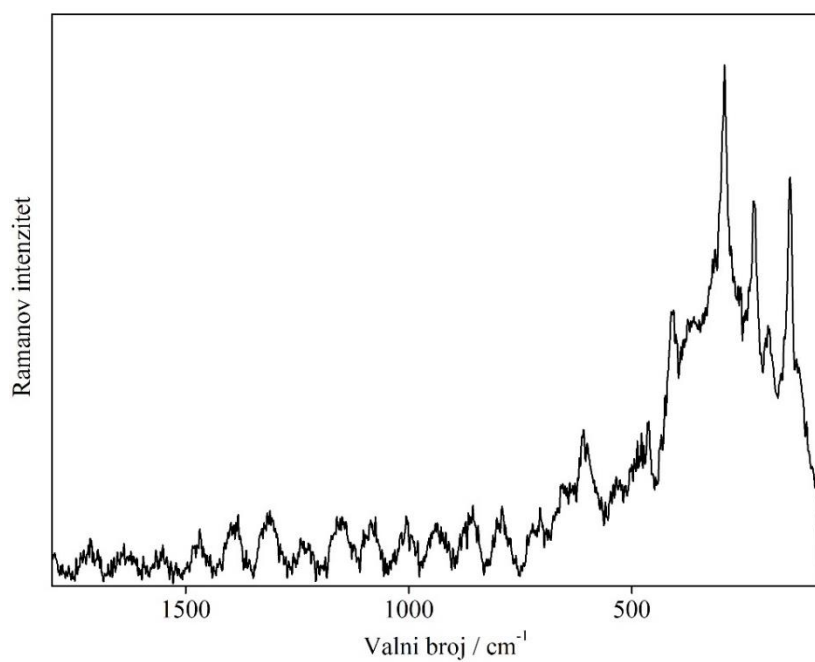


Slika 54 Ramanovi spektri 1) crvenog, 2) svjetlosmeđeg i 3) crnog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366.

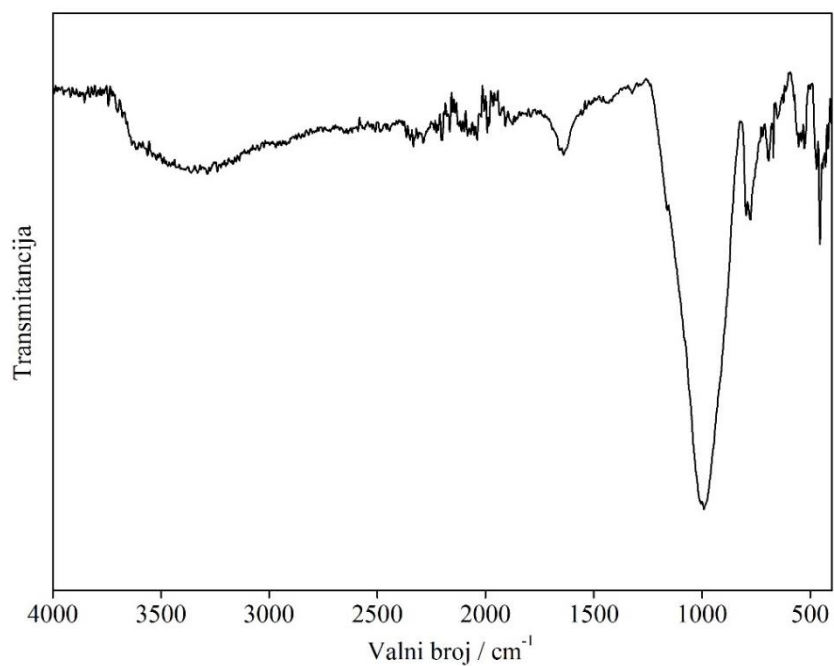
7.5. Ozalj – Stari grad



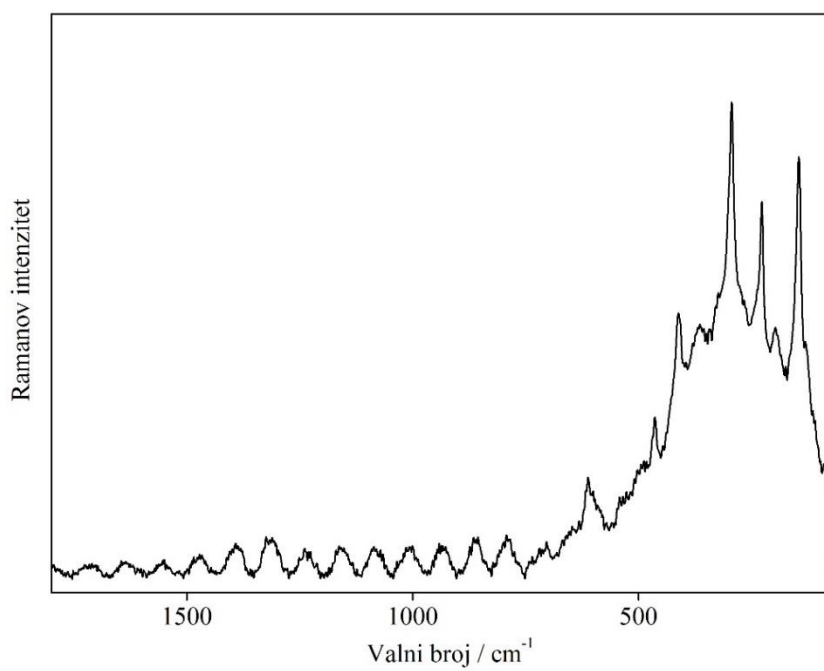
Slika 56 FTIR spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121d.



Slika 57 Ramanov spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121d.



Slika 58 FTIR spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121b.



Slika 59 Ramanov spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121b.

7.6. Objašnjenje rezultata analiza

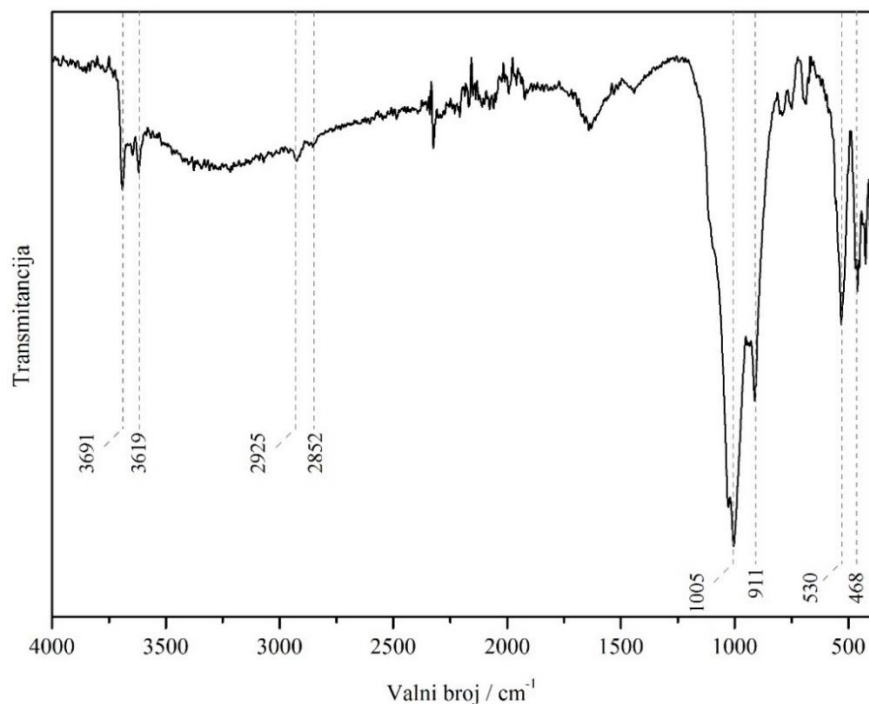
Dobiveni spektri interpretirani su s obzirom na opažene vibracijske vrpce koje su assignirane sukladno literaturnim podacima (Annamalai i sur., 2020; Buzgar i sur., 2010; 2013; Kock i De Waal, 2008; Lukačević i Rajković, 2015; Mohammed, 2018; de Oliveira i sur., 2002; Salamaa i sur., 2015; Vahur, 2009; 2010), dok je kod Ramanovih spektara identifikacija dodatno potvrđena usporedbom s referentnim spektrima iz zbirke spektara Europske mreže forenzičnih znanstvenih ustanova (ENFSI) i rumunjske zbirke Ramanovih spektara arheoloških uzoraka (Buzgar i sur., 2009). Karakteristične vibracijske vrpce korištene za identifikaciju komponenata sažete su tablicama Tablica 3 i Tablica 4.

<i>Komponenta</i>	<i>Valni broj / cm^{-1}</i>	<i>Vibracija</i>
hematit	530	v Fe-O
	468	v Fe-O
	425	v Fe-O
magnetit	579	v Fe-O
silikatni minerali	1100-1000	v Si-O
kvarc	796	v_s Si-O
	779	v_s Si-O
	694	δ_s O-H
kaolin	3691	v O-H u fazi
	3646	v O-H izvan faze
	3619	v O-H
	1028	v_{as} Si-O
	1005	v_{as} Si-O
	911	δ O-H
kalcit	1430-1400	v CO_3^{2-}
	870	δ_{oop} CO_3^{2-}

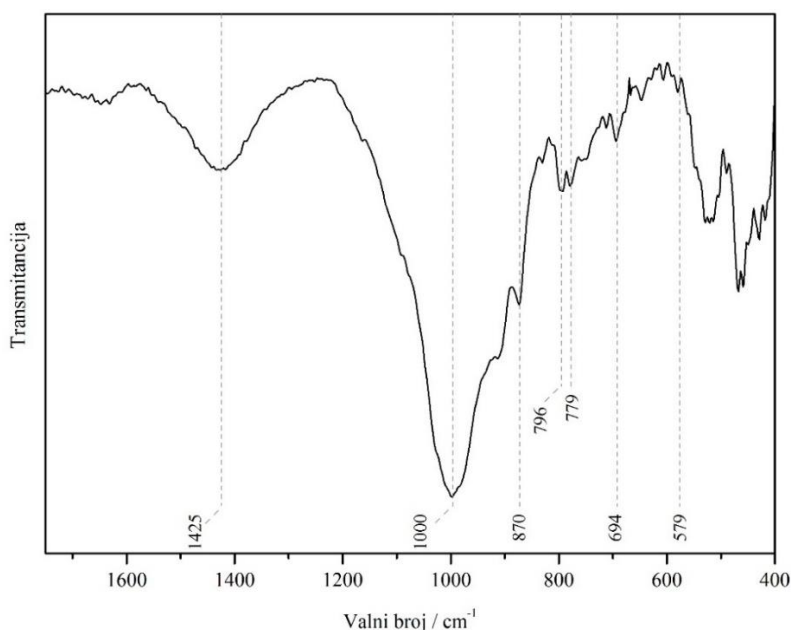
	712	$\delta_{ip} \text{CO}_3^{2-}$
organski ugljik	2925	$\nu_{as} \text{C-H (CH}_2\text{)}$
	2852	$\nu_s \text{C-H (CH}_2\text{)}$

Tablica 3 Vibracijske vrpce korištene za interpretaciju FTIR-ova spektara (ν -istezanje, δ -svijanje, s-simetrično, as-antisimetrično, oop-izvan ravnine, ip-u ravnini).

Hematit (Fe_2O_3) kao crveni pigment identificiran je na temelju karakterističnih vibracijskih modova istežanja Fe–O veza u IR-u spektrima, koji su opaženi pri valnim brojevima oko 530, 468 i 425 cm^{-1} (Slika 60). S druge strane, magnetit (Fe_3O_4) je u analiziranom rasponu valnih brojeva karakteriziran samo jednom vrpcom pri 579 cm^{-1} koja također potječe od vibracije istežanja Fe–O veze (Slika 61). Za razliku od hematita čija je prisutnost utvrđena kod većine analiziranih uzoraka, magnetit je utvrđen samo kod 3 uzoraka i njegova prisutnost niti u jednom slučaju nije potvrđena Ramanovom spektroskopijom.



Slika 60 FTIR spektar 1) crvenog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366 s naznačenim valnim brojevima vrpce hematita, kaolina i organskog ugljika.



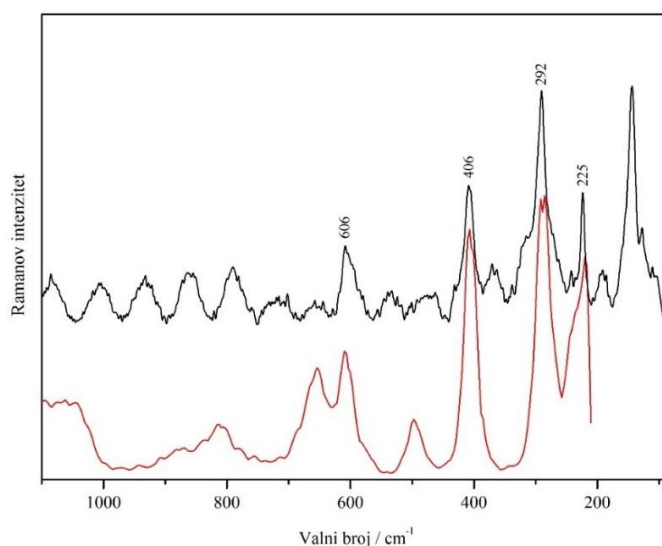
Slika 61 Dio FTIR spektra 2) tamnije nijanse narančastosmeđeg sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734 s naznačenim valnim brojevima vrpce magnetita, kvarca, kalcita i silikatnih minerala.

Jedna od najznačajnijih karakteristika gotovo svih IR-ova spektara analiziranih uzoraka je široka i jaka vrpca s maksimumom u području $\sim 1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ koja je nastala kao posljedica vibracija Si–O veza različitih silikatnih minerala među kojima su nedvojbeno identificirani kaolin i kvarc. Prisutnost kaolina dodatno je potvrđena nizom slabih vrpca u rasponu valnih brojeva $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ koje potječu od istežnih vibracija unutarnjih i površinskih hidroksilnih skupina, odnosno vrpcom pri 911 cm^{-1} nastalom uslijed svijanja O–H veza iz Al_2OH skupina. Vrpce antisimetričnog istežanja Si–O–Si veza u ravnini pojavljuju se pri 1028 i 1005 cm^{-1} i dobro su razlučene jedino kod uzoraka kod kojih je kaolinit najzastupljeniji silikatni mineral kao što je to na primjeru crvenog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366 (Slika 60). Kvarc je u IR-ovima spektrima (Slika 61) identificiran na temelju karakterističnog dubleta vrpca pri 796 i 779 cm^{-1} koje proizlaze od simetričnog istežanja Si–O veza, kao i vrpcom pri 694 cm^{-1} za koju je odgovorno simetrično svijanje Si–O veza. Kalcijev karbonat (CaCO_3) u kristalnoj formi kalcita (Slika 61) se u IR-ovima spektrima lako može prepoznati po širokoj vrpca istežanja veza karbonatne CO_3^{2-} skupine u području $1430\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ te vrpca pri 870 i 712 cm^{-1} koje su pripisane svijanju C–O veza karbonatne skupine u ravnini i izvan ravnine. Na prisutnost zaostalih organskih komponenata u uzorcima ukazuju slabe vrpce pri 2925 i 2852 cm^{-1} što bi odgovaralo antisimetričnim odnosno simetričnim vibracijama istežanja metilenskih $-\text{CH}_2$ skupina (Slika 60).

<i>Komponenta</i>	<i>Valni broj / cm⁻¹</i>
hematit	225, 292, 406, 606
kvarc	465
kalцит	712, 1086
anatas	145, 197, 396, 514, 638
rutil	238, 443, 609
amorfni ugljik	1315,1600

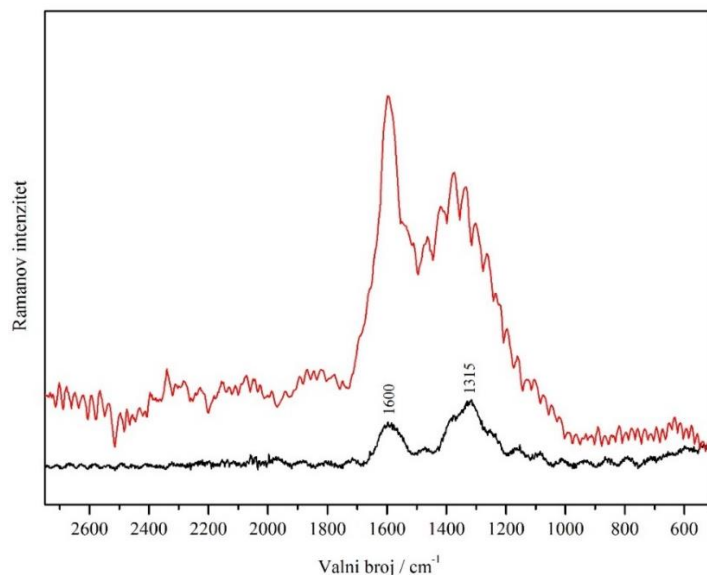
Tablica 4 Vibracijske vrpce korištene za interpretaciju Ramanovih spektara.

Ramanova spektroskopija u kombinaciji s drugim analitičkim tehnikama poput infracrvene spektroskopije korisna je metoda određivanja pigmenata i drugih minerala u arheološkim uzorcima. Tako je i u ovom radu primijenjena kao potvrdna metoda prisutnosti hematita, kvarca, titanijevih oksida i kalcita, a pokazala se i kao izrazito korisna za određivanje prisutnosti amornog ugljika kod dijela uzoraka površine lončarske smjese (Brezovljani 7366), no nije ga bilo moguće utvrditi za uzorke crnih slikanih ukrasa (Badljevin – Mali kraj PN-144 i Beli Manastir – Popova zemlja PN-645 i PN-695). Hematit je u Ramanovim spektrima identificiran na osnovi četiri vrpce koje su opažene pri 225, 292, 406 i 606 cm⁻¹ i posljedica su vibracijskih modova Fe-O veza (Slika 62) što je u skladu s literaturnim podacima (Buzgar i sur., 2009).

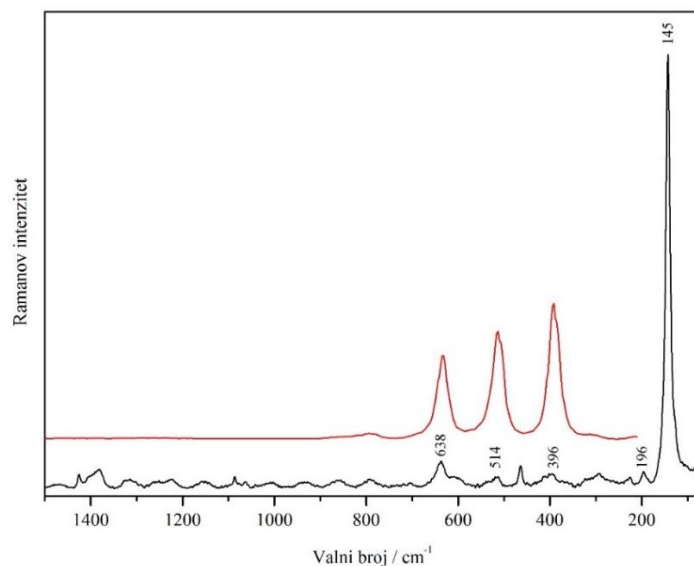


Slika 62 Ramanov spektar 2) tamnije nijanse narančastosmeđeg sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar hematita (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Ramanovom analizom crnih slojeva kod triju uzoraka dobiveni su spektri koji jasno ukazuju na prisutnost amornog ugljika kao crnog pigmenta, a karakteriziraju ih dvije široke vrpce s maksimumima pri 1600 i 1315 cm^{-1} (Slika 63 i Slika 64) Brezovljani 7366 (crno). No, važno je napomenuti da su to su uzorci lončarske smjese, a ne slikanih ukrasa.

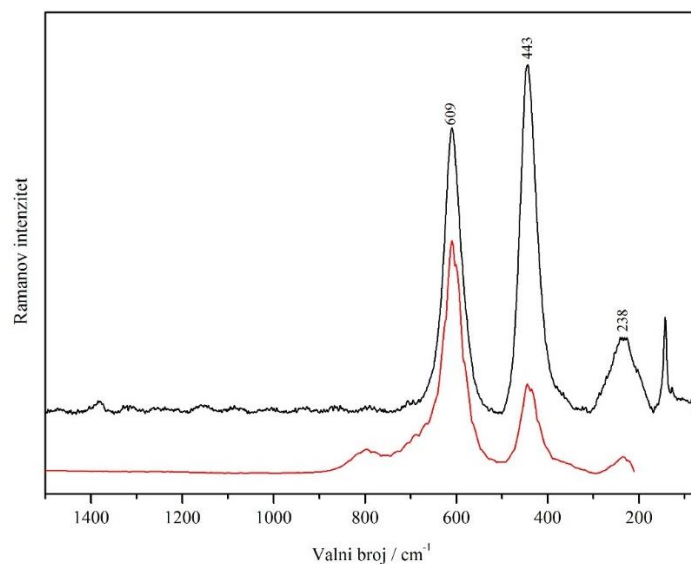


Slika 63 Ramanov spektar 3) crnog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar amornog ugljika (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

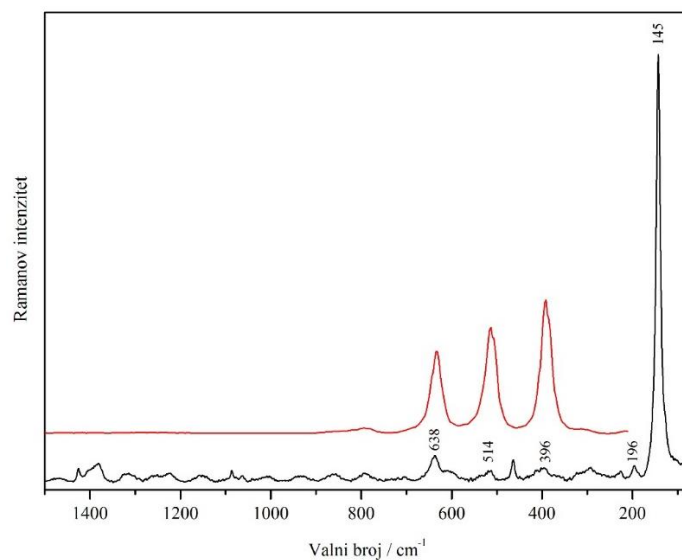


Slika 64 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja (analizirani na različitim položajima) i 3) crnog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar amornog ugljika (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Anatas i rutil, kao dvije kristalne forme titanijevog dioksida (TiO_2), jednostavno se mogu razlikovati Ramanovom spektroskopijom, pri čemu se vrpce rutila pojavljuju pri 238, 443 i 609 cm^{-1} (Slika 65), dok se anatas može prepoznati po kombinaciji vrpca pri 145, 196, 396, 514 i 638 cm^{-1} (Slika 66).

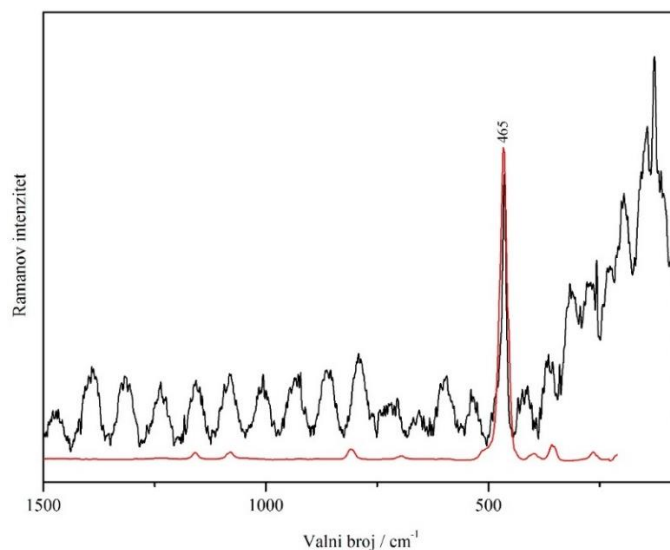


Slika 65 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja (analiziran na različitim položajima) uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpca i referentni spektar rutila (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).



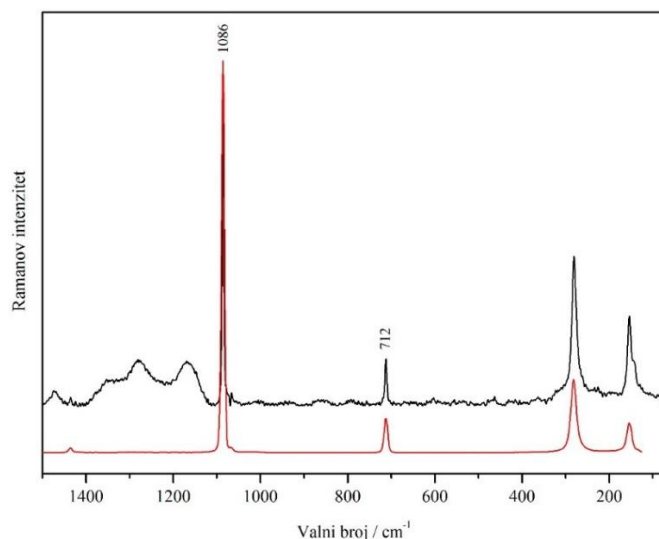
Slika 66 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja (analiziran na različitim položajima) uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpca i referentni spektar anatasu (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

U analiziranim spektrima kvarc (SiO_2) je dokazan pomoću karakteristične vrpce pri 465 cm^{-1} (Slika 67) dok niz slabih vrpce koje su prema literaturi očekivane pri $261, 358, 396, 696, 798 \text{ cm}^{-1}$ nije uočen zbog zasjenjenosti šumom bazne linije spektara.



Slika 67 Ramanov spektar 1) crvenog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 370/371 PN-144 (crno) s naznačenim valnim brojem vrpce i referentni spektar kvarca (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Kalcit (CaCO_3) je prepoznat prema dvjema specifičnim vrpcama na 1086 i 712 cm^{-1} (Slika 68). Ne radi se o uzorku slikanog ukrasa, već o površinskom materijalu bogatom kalcitom.



Slika 68 Ramanov spektar 3) bijelih područja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar kalcita (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

8. Rasprava

Kao što je Mahmoud (2018: 2) zaključio za analize zidnog slikarstva u Egiptu, tako se i općenito može reći da analize pigmenata u arheološkom kontekstu uvelike ovise o veličini uzorka, njegovoj očuvanosti, višeslojnoj strukturi i razini složenosti smjese, zbog čega korištene analitičke metode moraju biti nedestruktivne ili eventualno mikrodestruktivne, brze, precizne i davati što obuhvatnije informacije. Osim toga, treba uzeti u obzir i da se receptura stalno mijenjala i u prošlosti nije bila strogo fiksirana (Siddall, 2018: 3).

Na uzorcima su provedene analize metodama Ramanove i infracrvene spektroskopije¹⁸. Obje pripadaju skupini spektroskopskih metoda jer su utemeljene na raspršenju, u slučaju Ramanove spektroskopije, odnosno apsorpciji i emisiji elektromagnetskog zračenja kod IR-a spektroskopije pri valnim duljinama karakterističnima specifičnom atomu ili molekuli (Goffer, 2005: 34).

Ramanovom spektroskopijom dobivaju se podaci o sastavu i strukturi molekula analiziranog uzorka, a njome se može proučavati velik broj različitih materijala – organskog i anorganskog podrijetla, kristalne ili amorfne strukture, jednostavnog ili složenog sastava (Bersani i Lottici, 2016: 499; Goffer, 2005: 34). Ona je nedestruktivna i brza metoda koja ne zahtijeva posebnu pripremu uzorka, ima veliku rezoluciju i pruža izobilje informacija, no ipak

¹⁸ Uz te dvije analitičke metode, u čestoj su upotrebi i spektroskopska analiza rendgenske fluorescencije (XRF) i rendgenska difrakcijska analiza (XRD) (Bugoi i sur., 2008; Constantinescu i sur., 2007; Mioč i sur., 2004). Rendgenskom fluorescencijom (XRF) određuje se kemijska struktura analiziranog uzorka, odnosno ona omogućuje identifikaciju elemenata koji čine njegov sastav (Constantinescu i sur., 2007: 283; Zlatunić, 2005: 103). Ta analiza se temelji na proučavanju valnih duljina elektromagnetskog zračenja koje emitiraju atomi analiziranog uzorka nakon što su pobuđeni X-zrakama (Goffer, 2005: 34). Intenzitet dobiven analizom teoretski odgovara zastupljenosti pojedinih elemenata u uzorku, ali se to u praksi nije pokazalo točnim, posebice zbog pojave sekundarne fluorescencije, tako da se s rendgenskom fluorescencijom dobiva elementna kemijska analiza bez kvantitativnog opisa (Vuković, 2017: 133-134).

Rendgenskom se difrakcijom može utvrditi mineraloški sastav uzorka na temelju specifične kristalne strukture pojedinih minerala (Vuković, 2017: 132; Zlatunić, 2005: 100). Rendgenske zrake lome se na atomima te se međusobno prelamaju pod različitim kutovima, odnosno dolazi do difrakcije čijom se analizom dobivaju informacije o fazama prisutnima u uzorku (Constantinescu i sur., 2007: 284; Vuković, 2017: 132; Zlatunić, 2005: 100). Količine pojedinačnih minerala u uzorku mogu se samo odrediti u relativnim odnosima, a do dodatnih problema u interpretaciji dolazi u slučaju preklapanja rezultata, što je moguće ukoliko uzorak sadrži više različitih minerala (Vuković, 2017: 132). Sa zaključcima utemeljenima samo na rendgenskoj difrakcijskoj analizi treba biti oprezan jer nije sasvim pouzdana i precizna kao Ramanova i infracrvena spektroskopija (Vuković, 2017: 133).

je najbolje da se upotrebljava u kombinaciji s nekom drugom metodom jer pokazuje različitu osjetljivost prema različitim mineralima (Bersani i Lottici, 2016: 499; Rosalie David i sur., 2001: 463; Vuković, 2017: 134).

Tako je Ramanovu spektroskopiju dobro kombinirati s infracrvenom spektroskopijom jer su one kompatibilne metode nastale na temelju različitih fizičkih procesa pa dobiveni podaci nisu identični, nego se nadopunjuju (Rosalie David i sur., 2001: 463). Zahvaljujući infracrvenoj spektroskopiji minimalizira se fluorescencija koja može nastati u Ramanovom spektru kod organskih materijala, a problematična je jer zatamljuje slabije Ramanove signale (Rosalie David i sur., 2001: 463). Upravo je to bio slučaj u analizama provedenima u ovom istraživanju tako da za pojedine uzorke s lokaliteta Badljevina – Mali kraj (PN-144), Beli Manastir – Popova zemlja (PN-645 i PN-695) i Bapska – Gradac (PN-628) nije bilo moguće prikazati Ramanove spektre jer za uzorke nije uopće dobiven signal ili je signal ometala fluorescencija. Fluorescencija i problemi dobivanja spektra kompatibilni su s prisutnošću silikata određenog FTIR-om metodom u istim uzorcima.

<i>Naziv</i>	<i>Inv. br.</i>	<i>Vrsta uzorka</i>	<i>Opis uzorka</i>	<i>FTIR</i>	<i>Raman</i>
MALI KRAJ	SJ 370/371 PN-144	lončarska smjesa	1) crven	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) pijesak (kvarc) silikati	kvarc
MALI KRAJ	SJ 370/371 PN-144	lončarska smjesa	2) svjetlosmeđ	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) pijesak (kvarc) silikati	-
MALI KRAJ	SJ 370/371 PN-144	slikani ukras	3) crn	pijesak (kvarc) silikati	kvarc
MALI KRAJ	SJ 74/75 PN-3	lončarska smjesa	1) svjetlosmeđ	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kaolin (malo) kvarc (pijesak) silikati	-
MALI KRAJ	SJ 74/75 PN-3	slikani ukras	2) svjetlosmeđocrne linije	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kaolin kvarc	-
POPOVA ZEMLJA	SJ 1285	lončarska smjesa	1) narančastosmeđ (boja cigle)	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) pijesak (kvarc) silikati	Fe ₂ O ₃ (hematit) TiO ₂ (anatas) kvarc

	PN-645 objekt 21				
POPOVA ZEMLJA	SJ 1285 PN-645 objekt 21	slikani ukras	2) crn	pijesak (kvarc) silikati	-
POPOVA ZEMLJA	SJ 1637 PN-695	lončarska smjesa	1) narančastosmeđ (boja cigle)	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) CaCO ₃ (kalcit) pijesak (kvarc) silikati organski ugljik	hipersten (ortopiroksen) CaCO ₃ (kalcit) kvarc TiO ₂ (anatas) TiO ₂ (rutil)
POPOVA ZEMLJA	SJ 1637 PN-695	slikani ukras	2) crn	pijesak (kvarc) silikati	-
POPOVA ZEMLJA	SJ 1637 PN-695	ostatak materijala bogatog kalcitom	3) bijele mrlje	CaCO ₃ (kalcit)	CaCO ₃ (kalcit) kvarc TiO ₂ (anatas)
BAPSKA- GRADAC	SJ 52 PN-734 sonda 6	slikani ukras	1) narančastosmeđ (boja cigle)	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) magnetit CaCO ₃ (kalcit) kaolin pijesak (kvarc) silikati	CaCO ₃ (kalcit)
BAPSKA- GRADAC	SJ 52 PN-734 sonda 6	slikani ukras	2) narančastosmeđ (tamnija nijansa)	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) magnetit CaCO ₃ (kalcit) kaolin pijesak (kvarc) silikati	Fe ₂ O ₃ (smeđ?)
BAPSKA- GRADAC	SJ 52 PN-734 sonda 6	slikani ukras	3) prljavoružičast	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kaolin pijesak (kvarc) silikati	Fe ₂ O ₃ (hematit) + Fe ₂ O ₃ (smeđ?)
BAPSKA- GRADAC	SJ 52 PN-734 sonda 6	lončarska smjesa	4) crn	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) magnetit pijesak (kvarc) silikati	ugljik

				organski ugljik	
BAPSKA-GRADAC	SJ 38 PN-628 kuća 4 sonda 6	slikani ukras	1) crven	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kaolin pijesak (kvarc) silikati	-
BAPSKA-GRADAC	SJ 38 PN-628 kuća 4 sonda 6	lončarska smjesa	2) crn	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) pijesak (kvarc) silikati	-
BAPSKA-GRADAC	SJ 38 PN-628 kuća 4 sonda 6	ostatak materijala bogatog kalcitom	3) bijel	CaCO ₃ (kalcit), silikati	-
BREZOVLJANI	9248 SJ 357 PN-813	slikani ukras	1) narančastosmeđ	Fe ₂ O ₃ (hematit) kaolin kvarc	Fe ₂ O ₃ (hematit) kvarc
BREZOVLJANI	9248 SJ 357 PN-813	lončarska smjesa	2) tamnosiv	pijesak (kvarc) silikati	ugljik albit (plagioklas, feldspat) TiO ₂ (rutil)
BREZOVLJANI	9248 SJ 357 PN-813	lončarska smjesa	3) siv	pijesak (kvarc) silikati	TiO ₂ (anatas)
BREZOVLJANI	7366	slikani ukras	1) crven	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kaolin organski ugljik	Fe ₂ O ₃ (hematit)
BREZOVLJANI	7366	slikani ukras	2) svjetlosmeđ	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kaolin silikati organski ugljik	Fe ₂ O ₃ (hematit)
BREZOVLJANI	7366	lončarska smjesa	3) crn	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker najvjerojatnije od podloge) pijesak (kvarc) silikati	ugljik

OZALJ	2121d	slikani ukras	blijedocrven	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kvarc silikati	Fe ₂ O ₃ (hematit) TiO ₂ (anatas) kvarc
OZALJ	2121b	slikani ukras	blijedocrven	Fe ₂ O ₃ (hematit, crveni oker) kvarc silikati	Fe ₂ O ₃ (hematit) TiO ₂ (anatas) kvarc

Tablica 5 Rezultati analiza metodom Ramanove spektroskopije (RS) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) za svih 10 uzoraka, prema lokalitetima.

Sudeći prema prikupljenim ulomcima, crveni pigmenti se na keramici neolitičkih kultura kontinentalne Hrvatske nalaze u cijelom nizu nijansi: blijedocrvenoj, prljavoružičastoj, crvenoj, narančastosmeđoj i svjetlosmeđoj nijansi (Tablica 5). Ti su pigmenti vidljivi na ulomcima iz Badljevine – Malog kraja, Bapske – Gradca, Brezovljana i Ozlja – Starog grada. Osim njih pojavljuju se i tragovi slikanja crnim pigmentom na ulomcima iz Badljevine – Malog kraja i Belog Manastira – Popove zemlje (Tablica 5).

Tragovi materijala bijele boje analizirani su na jednom uzorku s lokaliteta Bapska-Gradac (PN-628) i jednom iz Belog Manastira – Popove zemlje (PN-695), ali oni ne predstavljaju pravu boju, već ostatak materijala bogatog kalcitom na površini uzorka. Kalcit je iznimno čest, najčešće se javlja kao sastojak sedimentnih stijena, vapnenaca. „Prava“ se bijela boja u smislu obojene smjese za oslikavanje keramičkih posuda inače često pojavljuje u neolitičkom keramičkom materijalu, ali za svrhe ovog diplomskog rada ti ulomci nisu analizirani, već je naglasak stavljen na slikane ukrase crvene i crne boje.¹⁹

Iz dobivenih rezultata analiza moguće je utvrditi da crveni pigment na keramici potječe od hematita (Fe₂O₃), a za crnu se boju može pretpostaviti da potječe od ugljika, odnosno čađe. Naime, spektri crnih pigmenata za uzorke slikanih ukrasa s lokaliteta Badljevine – Mali kraj (PN-144) i Beli Manastir – Popova zemlja (PN-645 i PN-695) obuhvaćaju slikate i pijesak, ali zbog smetnji u analizi pigment nije bilo moguće identificirati. Ipak, može se pretpostaviti da je crni pigment činila čađa nastala izgaranjem biljnih materijala. Upotreba čađe kao lako dostupnog prirodnog organskog pigmenta česta je kod prapovijesnih zajednica zbog njene dostupnosti, a dobivena je i u analizi pigmenata prevedenoj na neolitičkom materijalu iz

¹⁹ Takva je odluka donesena s namjerom da se dobije što veći broj analiziranih uzoraka iz iste kategorije, odnosno referentni uzorak koji u ovom slučaju čine pigmenti crne i crvene boje.

Baranje, točnije s lokaliteta Čepin – Ovčara i Kneževi Vinogradi – Osnovna škola (Goffer, 2005: 63; Lukačević, I. i Rajković, 2015: 88; Mahmoud, 2018: 2).

Boja, odnosno crveni pigment na keramičkim fragmentima svih uzoraka je hematit, Fe_2O_3 (Tablica 5). Komplementarnost rezultata Ramanove i FTIR-a metode utvrđena je u sedam slučajeva (O-2121b, O-2121d, B-7366, B-813, BG-734, PZ-645, PZ-695). Važnost se ogleda u mogućnosti koreliranja različitih podataka i pretpostavke o upotrebi crvenog okera kao izvornog materijala za proizvodnju pigmenta. Boja, odnosno pigment s ovim sastavom predstavlja standard, iako se sastojci uzoraka mogu razlikovati u nekim komponentama (vidi Tablica 5).

U tablici rezultata analiza (Tablica 5) vidljivo je da dio uzoraka boje čine hematit i silikati, a postoji i dio uzoraka kojima je sastav hematit i glina kaolin. U obama slučajima riječ je o crvenom okeru, no kada se glina dodavala hematitu dobivala se pastozna smjesa. U tom je slučaju ona imala ulogu veziva koje omogućuje sjedinjavanje pigmenta s keramičkom posudom. Naime, glina poboljšava adheziju smjese i površine, no uz to usporava i taloženje čestica do kojeg dolazi jer su pigmenti netopljive tvari dispergirane u smjesi (Rice, 1987: 148). Kod crvenih boja bez kaolina kao vezivno sredstvo mogle su poslužiti različite tvari poput životinjskih ljepila i masti, jaja, krvi, sline, itd. (Goffer, 2005: 65; Rapp, 2009: 201; Siddall, 2018: 1).

Oker ponajprije obuhvaća smjese koje se sastoje od željeznih oksida ili oksihidroksida, gline i kvarca, a upravo je o takvim smjesama ovdje riječ jer je hematit prisutan u svim uzorcima crvenog slikanog ukrasa, a kvarc i glina kaolin kod većine (Bersani i Lottici, 2016: 507; Siddall, 2018: 4). Zanimljivo je primijetiti da se prisutnost kaolina u analiziranim uzorcima veže uz slikanje „crusted“ tehnikom (Bapska – Gradac i Brezovljani), dok se kod ulomaka sa slikanjem prije pečenja ne javlja (Badljevina – Mali kraj i Ozalj – Stari grad) što se možda može povezati s temperaturom pečenja, odnosno bojom koja nije pečena u slučaju „crusted“ tehnike. Na keramičkom ulomku s lokaliteta Bapska – Gradac (PN-628) utvrđena je prisutnost minerala magnetita koji se može javljati uz hematit, a kod ulomka inv. br. 7366 iz Brezovljana je u obojenoj smjesi prisutan i organski ugljik koji upućuje na dodatke biljnog, odnosno prirodnog organskog porijekla.

Upotreba pigmenta u prapovijesti često se gotovo izjednačuje s upotrebom crvenog okera, a ove su analize pokazale da je crveni oker i u neolitiku kontinentalne Hrvatske zadržao gotovo središnju ulogu u oslikavanju keramičkog materijala (Lukačević, I. i Rajković, 2015: 88; Siddall, 2018: 7). Upotreba hematita za dobivanje crvene boje potvrđena je i na neolitičkim lokalitetima u Srbiji i Rumunjskoj (Bugoi i sur., 2008: 197; Mioč i sur., 2004: 846).

Crveni pigment posebice je izražen u ukrašavanju kasnoneolitičkih keramičkih posuda. No, taj se trend može pratiti od kasne faze starčevačke kulture kada postotak slikanih posuda značajno opada te započinje „crusted“ slikanje koje je uglavnom crvene boje. Ta se pojava može pratiti u vinčanskoj i sopotskoj kulturi, kao i njenim tipovima (Dimitrijević, 1968: 51; Okroša Rožić, 2014: 402; Težak-Gregl, 1998: 85). Kako se tom tehnikom boja nanosi nakon pečenja, ona je izuzetno izložena propadanju zbog čega je moguće da je obujam tako ukrašene keramike bio i mnogo veći, samo što se trag boje izgubio.

Velika promjena u oslikavanju do koje je došlo krajem starčevačke kulture zbilja se ne samo u dekorativnom, već i tehnološkom stilu zbog prelaska sa slikanja prije na slikanje nakon pečenja. Tu je promjenu važno naglasiti zbog toga što je tehnološki stil, za razliku od dekorativnog, vrlo stabilan kroz vrijeme jer se učenjem prenosi i specifičan psiho-motorni obrazac (Vuković, 2017a: 225, 226). Upravo zbog toga Vuković (2017a: 225, 226) ističe da se promjene u tehnološkom stilu mogu povezati s promjenama u društvenim odnosima i s izlaganjem zajednicama koje njeguju drugačije tehnološke tradicije pri čemu se u ovom slučaju možda može vidjeti utjecaj srednjoneolitičkih pojava, a posebice vinčanske kulture na prostor kontinentalne Hrvatske.

Promjene koje pripadaju dekorativnom stilu obuhvaćaju bogate i raznovrsne ukrase starčevačke kulture naspram jednostavnih i često nejasnih motiva te „crusted“ slikanja u sklopu kultura razvijenog i kasnog neolitika. U arheološkom keramičkom materijalu analiziranom u ovom radu ističu se ulomci s lokaliteta Ozalj – Stari grad jer oni, iako pripadaju kasnome neolitiku, sadrže precizno oblikovane i prije pečenja nanosene linearne motive u dinamičnoj kompoziciji. Do diskrepancija dolazi zbog različitih kulturnih utjecaja, ali valja naglasiti da je i na samom lokalitetu Ozalj – Stari grad zabilježeno više različitih načina oslikavanja keramike (vidi 5.3.9. *Lendelska kultura u kontinentalnoj Hrvatskoj*) pri čemu ona vidljiva kod analiziranih ulomaka pripada manjini.

Rezultati analiza slikanih ukrasa nisu ukazali na tragove cinabarita, no to je i očekivano jer su tragovi cinabarita na Vinči i u Pločniku u sklopu vinčanske kulture pronađeni u kontekstu skladištenja i to ponajprije za ukrašavanje figurica, a ne kao ukras na keramičkim posudama jer su one bile ukrašene hematitom (Gajić-Kvašček i sur., 2012: 1032; Mioč i sur., 2004: 846).

Tako specijalizirana uloga pigmenata koji su bili „veće vrijednosti“ jer ih je bilo teže nabaviti, dovodi do pitanja jesu li boje za neolitičke zajednice imale neko simbolično značenje ili je postojao neki drugi razlog njihove upotrebe poput visoke estetske vrijednosti ili načina

izražavanja. Oslikavanje posuda možda je bilo dio njihovog kulturnog nasljeđa ili prestiža, posebice uzevši u obzir da se slikanje ponajprije veže uz finu keramiku. U svakom slučaju, tehnike slikanja su složene i za razliku od mnogih drugih tehnika ukrašavanja uz vještinu oslikavanja iziskuju povećan trud i trošak jer je za dobivanje boja nužno pribaviti potrebnu sirovinu, a uz to je potrebno i znanje za pripremu smjese za bojenje.

9. Zaključak

Boje su oduvijek fascinirale ljude, a da bi se ta teza potvrdila dovoljno je zaviriti u oslikane gornjopaleolitičke špilje, promotriti zidove neolitičkih kuća u Anatoliji ili pak se u duhu neolitika osvrnuti na brojne ulomke slikane keramike. Upravo je to i pojednostavljeni slijed kojim je upotreba pigmenata kod prapovijesnih zajednica mijenjala medije prilagođavajući ih novim uvjetima života. Može se reći da su se ekonomija i stil života tijekom prapovijesti drastično promijenili, ali su boje zadržale svoju važnost omogućivši ljudima da se izražavaju. Postojanost slikanja još je zanimljivija kada se u obzir uzme da je kod oslikavanja keramike potrebno više znanja, truda, vremena i sredstava, nego kod većine drugih tehnika ukrašavanja.

U kontinentalnoj Hrvatskoj slikanje na keramici prvi put se susreće u starčevačkoj kulturi, a prisutno je i kod gotovo svih drugih neolitičkih kulturnih pojava na ovom prostoru, samo što su se zastupljenost i tehnika izrazito promijenile. Dok se kroz stupnjeve starčevačke kulture može pratiti bogatstvo motiva i boja, kod kasnijih kultura poput vinčanske, sopotske i njenih tipova, prevladava crveno „crusted“ slikanje kod kojeg se smjesa pigmenta nanosi nakon pečenja, a to je uzrok slaboj očuvanosti tih nalaza jer se boja lako otire. Slikanje se prema mjestu u tehnološkom procesu izrade keramike može podijeliti na slikanje prije i slikanje poslije pečenja, što znači da je u završnim fazama starčevačke kulture došlo do velike promjene u tehnološkom stilu koji je inače vrlo stabilan, a to ukazuje na velike promjene što se može povezati s utjecajem srednjoneolitičkih kulturnih pojava.

Temeljne boje upotrebljavane za slikanje u neolitiku su crvena, crna i bijela, iako se uz njih još javlja niz različitih nijansa i kombinacija ovih boja. U sklopu ovog diplomskog rada izdvojeno je deset slikanih ulomaka keramike koji pripadaju različitim neolitičkim kulturama i geografski se nalaze u različitim dijelovima kontinentalne Hrvatske. Na tim su ulomcima provedene kemijske analize pomoću metoda Ramanove spektroskopije i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Rezultati analiza pokazuju da je glavni mineralni sastojak crvene boje hematit, dok crnu boju vjerojatno čini čađa.

Na osnovi rezultata, može se zaključiti da je centralni crveni pigment bio crveni oker, ali je sastav smjese varirao pa se ona sastojala od hematita sa silikatima ili hematita s glinom kaolinom. Kod hematita s glinom zahvaljujući kaolinu dobiva se pastozna smjesa, što znači da je mogao poslužiti kao vezivo. Crna se boja vjerojatno dobivala od čađe, odnosno izgaranjem

biljnih materijala. Upotreba čađe za slikanje pristupačan je odabir, dok je hematit bilo teže nabaviti.

Kao što je već ranije navedeno, T. Bregant (1968: 32) je prije više od pedeset godina pretpostavila da se u neolitiku na području bivše Jugoslavije za dobivanje crvene boje upotrebljavao crveni oker, za crnu boju čađa i ugljen, a za bijelu boju usitnjavane školjke i drugi izvori vapnenca. Nažalost, analizama provedenima u sklopu ovog diplomskog rada nije bilo moguće potvrditi sve njene pretpostavke, ali se može zaključiti da se crveni oker uistinu upotrebljavao kao crvena boja. Kako bi se uspjela dobiti potpuna slika upotrebe pigmenata u neolitiku kontinentalne Hrvatske, potrebno je provesti ekstenzivnije analize, odnosno obuhvatiti veći uzorak materijala.

10. Literatura

1. Anić, V. (2006). Boja. U V. Anić, *Veliki rječnik hrvatskoga jezika* (5. izdanje) (p. 99). Zagreb: Novi Liber.
2. Annamalai, G. R., Ravisankar, R. i Chandrasekaran, A. (2020). Analytical investigation of archaeological pottery fragments excavated from Porunthal, Tamil Nadu, India. *Cerâmica*, 66 (379), 347–353. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663792811>
3. Arh-Lipovac, L. pigmenti (1986). U: H. Požar (ur.), *Tehnička enciklopedija. 10. svezak Oru-Polj* (pp. 263–280). Zagreb: Jugoslavenski leksikografski zavod »Miroslav Krleža«.
4. Arnold, D. E. (1980). Localized Exchange: an Ethnoarchaeological Perspective. U: R. Fry (ur.), *In Models and Methods in Regional Exchange, SAA Papers, No. 1.* (147-150). Washington, D. C.: Society for American Archaeology.
5. Balen, J. i Čataj, L. (2014). Sopotska kultura. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava = Gifts of the earth: the Neolithic between the Sava, Drava and Danube* (pp. 59–73). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.
6. Barham, L. S. (2002). Systematic Pigment Use in the Middle Pleistocene of South-Central Africa. *Current Anthropology*, 43 (1), 181–190. <https://doi.org/10.1086/338292>
7. Bednarik, R. G. (2003). A Figurine from the African Acheulian. *Current Anthropology*, 44 (3), 405–413. <https://doi.org/10.1086/374900>
8. Bersani, D., i Lottici, P. P. (2016). Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry. *J. Raman Spectrosc.*, 47: 499–530. doi: 10.1002/jrs.4914. <https://doi.org/10.1002/jrs.4914>
9. Borić, D. (2016). *Posmrtni obredi na Lepenskom Viru: obrasci pogrebne prakse = Deathways at Lepenski Vir: Patterns in Mortuary Practice*. Beograd: Srpsko arheološko društvo.
10. Botić, K. (2017). *Neolitička naselja na prostoru sjeverne Hrvatske*. Doktorska disertacija. Odsjek za Arheologiju Filozofskog fakulteta, Zagreb.
11. Bregant, T. (1968). *Ornamentika na neolitski keramiki v Jugoslaviji*. Ljubljana: Mladinska knjiga.
12. Bugoi, R., Constantinescu, B., Pantos, E., i Popovici, D. (2008). Investigation of Neolithic ceramic pigments using synchrotron radiation X-ray diffraction. *Powder Diffraction*, 23 (3), 195–199. <https://doi.org/10.1154/1.2958068>

13. Burić, M. (2007). Lokalitet: Bapska – Gradac, Vukovarsko-srijemska županija. *Hrvatski arheološki godišnjak*, 3/2006, 33–34.
14. Burić, M. (2011). *Gradac u Bapskoj - slika života Istočne Hrvatske prije 7000 godina: izdanje povodom obilježavanja stogodišnjice prvih arheoloških istraživanja u Bapskoj (1911.-2011.)*. Zagreb: Filozofski fakultet.
15. Burić, M. i Težak-Gregl, T. (2009). Bapska, A Late Neolithic Settlement in Eastern Croatia - a new project. U: F. Drasovean, D. L. Ciobotaru i M. Maddison (ur.), *Ten Years After: The Neolithic of the Balkans as Uncovered by the Last Decade of Research* (pp. 85–99). Temišvar: Editura Marineasa.
16. Burić, M., Hulina, M. i Šoštarić, S. (2013). Lokalitet: Bapska – Gradac, Vukovarsko-srijemska županija. *Hrvatski arheološki godišnjak*, 9/2012, 43–44.
17. Burić, M. (2014). Vinčanska kultura. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava = Gifts of the earth: the Neolithic between the Sava, Drava and Danube* (pp. 40–58). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.
18. Buzgar, N., Apopei, A. I. i Buzatu, A. (2009). Romanian Database of Raman Spectroscopy. <http://rdrs.ro>
19. Buzgar, N., Bodi, G., Astefanei, D., i Buzatu, A. (2010). The Raman Study of White, Red and Black Pigments Used in Cucuteni Neolithic Painted Ceramics. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" din Iasi, Geologie*, 56 (1), 5-14.
20. Buzgar, N., Bodi, G., Buzatu, A. i Apopei, A. I. (2013). 10) The Raman study of the white pigment used in Cucuteni pottery. *Analele Stiintifice de Universitatii A.I. Cuza din Iasi. Sect. 2, Geologie; Iasi*, 59 (2), 41–50.
21. Chalmin, E., Menu, M., i Vignaud, C. (2003). Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology*, 14, 1590–1597. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/9/310>
22. Constantinescu, B., Bugoi, R., Pantos, E., i Popovici, D. (2007). Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics. *Documenta Praehistorica*, 34, 281–288. <https://doi.org/10.4312/dp.34.21>
23. Čučković, L. (n.d.). *Stari grad Ozalj: Sjeverno dvorište. Arheološki izvještaj koji se odnosi na istraživanja sjevernog dvorišta Starog grada Ozlja*. Inter art d.o.o.
24. Dimitrijević, S. (1968). *Sopotsko-lendelska kultura*. Zagreb: Arheološki institut Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

25. Dimitrijević, S. (1969). *Starčevača kultura u Slavonsko-srijemskom prostoru i problem prijelaza starijeg u srednji neolit u srpskom i hrvatskom Podunavlju*. Simpozij Neolit i eneolit u Slavoniji, Vukovar, 4-5 lipnja 1966. Vukovar: Gradski muzej.
26. Dimitrijević, S. (1978). Neolit u sjevero-zapadnoj Hrvatskoj (pregled stanja istraživanja do 1975. godine). *Izdanja Hrvatskog arheološkog društva* 2, 81–94.
27. Dimitrijević, S. (1979). Sjeverna zona. U: A. Benac (ur.), *Praistorija jugoslavenskih zemalja*, 2 (pp. 229–360). Sarajevo: Svjetlost.
28. Domingo, I., García-Borja, P. i Roldán, C. (2012). Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the Valencian Early Neolithic (Spain). *Archaeometry*, 54, 868–892. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00650.x>
29. Državni zavod za statistiku. (2012). *Nacionalna klasifikacija prostornih jedinica za statistiku 2012. (NKPJS 2012.)*, NN 96/2012, 2161. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_08_96_2161.html
30. Durman, A. (1988). Industrija cinabarita u Vinči. *Opuscula archaeologica*, 13 (1), 1–9. <https://hrcak.srce.hr/5307>
31. Durman, A. (2009). Valja nama preko rijeke: misterij i simbolika smrti od mezolitika do brončanog doba. U: T. Petrović - Leš (ur.), *Etnolog Vitomir Belaj: zbornik radova povodom 70. rođendana Vitomira Belaja* (pp. 235–265). Zagreb: FF press.
32. d'Errico, F., Henshilwood, C., Lawson, G., Vanhaeren, M., Tillier, A., Soressi, M., Bresson, F., Maureille, B., Nowell, A., Lakarra, J., Backwell, L., i Julien, M. (2003). Archaeological Evidence for the Emergence of Language, Symbolism, and Music: An Alternative Multidisciplinary Perspective. *Journal of World Prehistory* 17, 1–70. <https://doi.org/10.1023/A:1023980201043>
33. Farbstein, R., Radić, D., Brajković, D. i Miracle, P. T. (2012). First Epigravettian Ceramic Figurines from Europe (Vela Spila, Croatia). *PLoS ONE*, 7 (7): e41437. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0041437>
34. Gajić-Kvašček, M., Marić Stojanović, M., Šmit, Ž., Kantarelou, V., Germanos Karydas, A., Šljivar, D., Milovanović, D. i Andrić, V. (2012). New evidence for the use of cinnabar as a colouring pigment in the Vinča culture. *Journal of Archaeological Science*, 39 (4), 1025–1033. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.11.023>
35. Garašanin, M. (1979). Centralnobalkanska zona. U: A. Benac (ur.), *Praistorija jugoslavenskih zemalja*, 2 (pp. 229–360). Sarajevo: Svjetlost.
36. Goffe, Z. (2005). *Archaeological Chemistry* (2. izdanje). John Wiley i Sons, Inc.
37. Grdenić, D. (2001). *Povijest kemije*. Zagreb: Novi Liber: Školska knjiga.

38. Helm, C.W., Benoit, J., Mayor, A., Cawthra, H. C., Penn-Clarke, C. R. i Rust, R. (2019). Interest in geological and palaeontological curiosities by southern African non-western societies: A review and perspectives for future study. *Proc. Geol. Assoc.*, 130 (5), 541–558. <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2019.01.001>
39. Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M., Ruiz-López, J.F., Martin, S., Maroto-Valiente, Á., De Balbín-Behrmann, R., Menéndez, M. i Alcolea-González, J.J. (2012). Spectroscopy of palaeolithic rock paintings from the Tito Bustillo and el Buxu caves, Asturias, Spain. *J. Raman Spectrosc.*, 43, 1644–1650. <https://doi.org/10.1002/jrs.3145>
40. Hovers, E., Shimon I., Bar Yosef, O. i Vandermeersch, B. (2003). An Early Case of Color Symbolism: Ochre Use by Modern Humans in Qafzeh Cave. *Current Anthropology* 44 (4), 491–522. <https://psycnet.apa.org/doi/10.1086/375869>
41. Iriarte, M., Hernanz, A., Ruiz-López, J. F. i Martin, S. (2013). μ -Raman spectroscopy of prehistoric paintings from the Abrigo Remacha rock shelter (Villaseca, Segovia, Spain). *J. Raman Spectrosc.*, 44, 1557–1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.4367>
42. Karavanić, I. 2012. *Prepočetci religije: simbolika i duhovnost u paleolitiku*. Zagreb: Školska knjiga.
43. Kock, L.D. i De Waal, D. (2008). Raman analysis of ancient pigments on a tile from the Citadel of Algiers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (4), 1348–1354. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.04.024>
44. Kos, K., Posilović, H., Durman, A., Ristić, M. i Krehula, S. (2015). White Encrustation Produced from Deer Antler Phosphate on Prehistoric Ceramics from Podunavlje. *Archaeometry*, 57 (4), 636–652. <https://doi.org/10.1111/arcm.12108>
45. Lapić, J. (2019). *Izviješće o arheološkom istraživanju (zaštitnom iskopavanju) na lokalitetu Mali kraj kod Badljevine*. Geoarheo d.o.o.
46. Leksikografski zavod Miroslav Krleža (n.d.). Boje. U: *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Pristupljeno 7. 8. 2020. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=8458>
47. Leksikografski zavod Miroslav Krleža (n.d.). Čađa. U: *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Pristupljeno 17. 2. 2020. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=13122>
48. Leksikografski zavod Miroslav Krleža (n.d.). Pigmenti. U: *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Pristupljeno 7. 8. 2020. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48181>

49. Los, Dž. (2017). *Izveštaj o arheološkom istraživanju na trasi autoceste A15 Beli Manastir–Osijek-Svilaj, dionica Beli Manastir-Osijek, na lokalitetu AN2 Beli Manastir – Popova zemlja*. Kaducej d.o.o.
50. Lukačević, I. i Rajković, D. (2015). Non-invasive Analyses of Ancient Ceramics Colorants. *Croatica Chemica Acta*, 88 (1), 53–58. <https://doi.org/10.5562/cca2516>
51. Mahmoud, H. H. (2018). Characterization of Pigments. U: S. L. López Varela (ur.), *The Encyclopedia of Archaeological Sciences* (pp. 1–6). John Wiley i Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0084>
52. Marković, S. (2002). *Hrvatske mineralne sirovine*. Zagreb: Institut za geološka istraživanja, Zavod za geologiju.
53. Marković, Z. (1994). *Sjeverna Hrvatska od neolita do početka brončanog doba: problem kontinuiteta stanovništva i kultura sjeverne Hrvatske od ranog neolita do početka brončanog doba*. Koprivnica: Muzej grada Koprivnice.
54. Marković, Z. i Okroša Rožić, L. (2017). *Multikulturalni aspekt neolitičkog nalazišta: Brezovljani*. Križevci: Gradski muzej Križevci.
55. Mellaart, J. (1967). *Catal Huyuk; A Neolithic town in Anatolia*. London: Thames and Hudson.
56. Miloglav, I. (2011). U: T. Težak-Gregl (ur.), *Uvod u prapovijesnu arheologiju* (pp. 115–133). Zagreb: Leykam international.
57. Miloglav, I. (2014). Od gline do predmeta – keramika u neolitiku. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava = Gifts of the earth: the Neolithic between the Sava, Drava and Danube* (pp. 191–207). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.
58. Minichreiter, K. (1990). Prvi rezultati arheoloških istraživanja u Pepelanama godine 1985. U: N. Majnarić-Pandžić (ur.), *Arheološka istraživanja u Podravini i kalničko-bilogorskoj regiji. Izdanja Hrvatskog arheološkog društva, Vol. 14.* (pp. 19–38). Zagreb.
59. Minichreiter, K. (1992). *Starčevačka kultura u sjevernoj Hrvatskoj*. Zagreb: Arheološki zavod Filozofskog fakulteta Sveučilišta.
60. Minichreiter, K. (1993). Slikana keramika starčevačke kulture iz Pepelane u sjeverozapadnoj Slavoniji. *Prilozi Instituta za arheologiju u Zagrebu*, 10, 7–22. <https://hrcak.srce.hr/1019>
61. Minichreiter, K. (2014). Pepelana – Lug i Razlivlje. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava: drugi dio*

- kataloške jedinice* (pp. 73–74). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.
62. Mioč, U. B., Colombari, Ph., Sagon, G., Stojanović, M. i Rosić, A. (2004). Ochre decor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinča, Serbia. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 843–846. <https://doi.org/10.1002/jrs.1221>
 63. Mohammed, S. H. M. (2018). Characterization of Magnetite and Hematite Using Infrared Spectroscopy. *Journal of Engineering Sciences & Information Technology*, 1 (2), 38–44. <https://doi.org/10.26389/AJSRP.S110318>
 64. Okroša Rožić, L. (2003). Arheološka istraživanja u Brezovljanima 2003. godine. *Cris* 5 (1), 75–79. <https://hrcak.srce.hr/93709>
 65. Okroša Rožić, L. (2012). Lokalitet: Brezovljani, Koprivničko-križevačka županija. *Hrvatski arheološki godišnjak*, 8/2011, 195–197.
 66. Okroša Rožić, L. (2014). Brezovljani. *Opvscvla archaeologica*, 37/38, 397–405. <https://hrcak.srce.hr/143567>
 67. de Oliveira, L. F. C., Edwards, H. G. M., Frost, R. L., Klopogge, J. T. i Middleton, P. S. (2002) Caput mortuum: Spectroscopic and structural studies of an ancient pigment. *Analyst*, 127, 536–541. <https://doi.org/10.1039/B111473P>
 68. Ožanić Roguljić, I. (2014). Probno arheološko istraživanje lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja (AN 2). *Annales Instituti archaeologici*, X, 29–33. <https://hrcak.srce.hr/128685>
 69. Petru, S. (2006). Red, black or white? The dawn of colour symbolism. *Documenta Praehistorica*, 33, 203–208. <https://doi.org/10.4312/dp.33.18>
 70. Petru, S. (2012). The power of colour. U: J. Clottes (ur.), *L'art pléistocène dans le monde / Pleistocene art of the world / Arte pleistoceno en el mundo, Actes du Congrès IFRAO, Tarascon-sur-Ariège, septembre 2010, Symposium « Signes, symboles, mythes et idéologie... »*. N° spécial de *Préhistoire, Art et Sociétés, Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées, LXV-LXVI, 2010-2011, CD: 1713-1723*.
 71. Rapp, G. (2009). *Archaeomineralogy* (2. izdanje). Berlin; Heidelberg: Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-540-78594-1>
 72. Rice, P. M. (1987). *Pottery Analysis: a sourcebook*. Chicago; London: The University of Chicago Press.
 73. Rosalie David, A., Edwards, H.G.M., Farwell, D.W. i De Faria, D.L.A. (2001). Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments. *Archaeometry*, 43, 461–473. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00029>

74. Rosina, P., Collado, H., Garcês, S., Gomes, H., Eftekhari, N., Nicoli, M. i Vaccaro, C. (2019). Benquerencia (La Serena - Spain) rock art: An integrated spectroscopy analysis with FTIR and Raman. *Heliyon*, 5, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02561>
75. Ruiz-Redondo, A., Komšo, D., Maidagan, D., Moro-Abadía, O., González-Morales, M., Jaubert, J., i Karavanić, I. (2019). Expanding the horizons of Palaeolithic rock art: The site of Romualdova Pećina. *Antiquity*, 93 (368), 297–312. <https://doi.org/10.15184/aqy.2019.36>
76. Ruiz-Redondo, A., Garate, D., González-Morales, M. R., Janković, I., Jaubert, J., Karavanić, I., Komšo, D., Kuhn, S. L., Mihailović, D., Moro Abadía, Ó., Vander Linden, M. i Vukosavljević, N. (2020) Beyond the Bounds of Western Europe: Paleolithic Art in the Balkan Peninsula. *Journal World Prehistory*, 33, 425–455. <https://doi.org/10.1007/s10963-020-09147-z>
77. Rukavina, I. (2012). *Umjetnost ledenoga doba*. Zagreb: Školska knjiga.
78. Salama, W., El Aref, M. i Gaupp, R. (2015). Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 136 (part C), 1816-1826. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.090>
79. Schubert, H. (1999). *Die bemalte Keramik des Frühneolithikums in Südosteuropa, Italien und Westanatolien* (Vol. 47). Rahden, Westf.: Leidorf.
80. Siddall, R. (2018). Mineral Pigments in Archaeology: Their Analysis and the Range of Available Materials. *Minerals*, 8, 201. <https://doi.org/10.3390/min8050201>
81. Sraka, M. (2013). 14C dates and stratigraphy: reconsidering the sequences at Movernava (Bela Krajina, southeastern Slovenia). *Documenta Praehistorica*, 40, 313-322. <https://doi.org/10.4312/dp.40.25>
82. Srejšević, D. (1979). Protoneolit – kultura Lepenskog vira. U: A. Benac (ur.), *Praistorija jugoslavenskih zemalja*, 2 (pp. 33–76). Sarajevo: Svjetlost.
83. Šošić Klindžić, R. (2014). 100% prirodno - sirovine korištene u neolitiku. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava = Gifts of the earth: the Neolithic between the Sava, Drava and Danube* (pp. 178–190). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.
84. Šošić Klindžić, R. i Hršak, T. (2014). Starčevačka kultura. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava = Gifts of the earth: the Neolithic between the Sava, Drava and Danube* (pp. 14–28). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.

85. Terenska dokumentacija: *Bapska – Gradac, arheološka istraživanja 2006.-2018.* M. Burić (voditelj istraživanja).
86. Terenska dokumentacija: *Beli Manastir – Popova zemlja, arheološka istraživanja 2014.-2015.* J. Burmaz (voditelj istraživanja).
87. Težak-Gregl, T. (1993a). *Kultura linearnotrakaste keramike u središnjoj Hrvatskoj: Korenovska kultura = The Linear pottery culture in Central Croatia: The Korenovo culture.* Zagreb: Arheološki zavod Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.
88. Težak-Gregl, T. (1993b). Prapovijesno nalazište Ozalj – Stari grad. *Opvscvla archaeologica*, 17 (1), 165–181. <https://hrcak.srce.hr/5376>
89. Težak-Gregl, T. (1998). Neolitik i eneolitik. U: S. Dimitrijević, T. Težak-Gregl i N. Majnarić-Pandžić (ur.), *Prapovijest*, (pp. 59–159). Zagreb: Naprijed; Institut za povijest umjetnosti.
90. Težak-Gregl, T. (2005). Ozalj – Stari grad, neolitička naseobina. U: M. Guštin (ur.), *Prvi poljedelci. Savska skupina Lengyelske kulture = First farmers. The Sava group of the Lengyel culture*, (pp. 155–162). Koper: Založba Annales.
91. Težak-Gregl, T. (2011). *Uvod u prapovijesnu arheologiju.* Zagreb: Leykam international.
92. Težak-Gregl, T. (2014). Lendelska kultura na području Hrvatske. U: J. Balen, T. Hršak i R. Šošić Klindžić (ur.), *Darovi zemlje: neolitik između Drave, Save i Dunava = Gifts of the earth: the Neolithic between the Sava, Drava and Danube* (pp. 88–91). Zagreb: Arheološki muzej i Filozofski fakultet; Osijek: Muzej Slavonije.
93. Težak-Gregl, T. (2017). *Hrvatske zemlje od starijega kamenog do bakrenog doba.* Zagreb: Leykam international.
94. Vahur, S., Knuutinen, U. i Leito, I. (2009). ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 500–230cm⁻¹ for identification of inorganic red pigments. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 73 (4): 764–771. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.03.027>
95. Vahur, S., Teearu, A. i Leito, I. (2010). ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550-230 cm⁻¹ for identification of inorganic pigments. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 75 (3), 1061–1072. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.12.056>
96. Velde, B. i Druc, I. C. (1999). *Archaeological Ceramic Materials: Origin and Utilization.* Berlin; New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-59905-7>
97. Vuković, J. (2017a). *Studije keramike: teorija i metodologija u analizama grnčarije u arheologiji.* Beograd: Zavod za udžbenike.

98. Vuković, J. (2017b). Keramičke studije i arheometrija: između analiza prirodnih nauka i arheološke interpretacije. *Etnoantropološki problemi*, 12 (3), 683–701. <https://doi.org/https://doi.org/10.21301/eap.v12i3.1>
99. Zlatunić, R. (2007). Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike. *Histria archaeologica*, 36/2005, 61–114. <https://hrcak.srce.hr/40939>
100. Žepić, M. (2000). Pigmentum. U M. Žepić, *Latinsko-hrvatski rječnik* (p. 195). Zagreb: Školska knjiga.

Popis oznaka, kratica i pokrata

ATR = prigušena potpuna refleksija

cal BC = kalibrirani rezultati u godinama prije Krista

FTIR = infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom

FTN = prve neolitičke kulture s prostora umjerene klime (eng. *First Temperate Neolithic*)

inv. br. = inventarni broj

IR spektroskopija = infracrvena spektroskopija

LZMK = Leksikografski zavod Miroslav Krleža

pr. Kr. = prije Krista

PN = posebni nalaz

SJ = stratigrafska jedinica

SR-XRD = rendgenska difrakcija bazirana na sinkrotronskom zračenju

XRD = rendgenska difrakcija

XRF = spektroskopska analiza rendgenske fluorescencije

XRPD = rendgenska difrakcija u prahu

Popis slika

Slika 1 Shematski prikaz različitih podjela pigmenata: prema podrijetlu, kemijskom sastavu, boji, namjeni i strukturi (prema Arh-Lipovac, 1986: 264).

Slika 2 Eksperimentalno dobiven bijeli prah: a) usitnjavanjem izgorjenog jelenjeg roga; b) usitnjavanjem izgorene bedrene kosti (prema Kos i sur., 2015: Figure 9).

Slika 3 Crveni pigment s ranoneolitičkog lokaliteta Cova del'Or u Španjolskoj. Pigment je skladišten unutar keramičke posude, a analize su pokazale da se sastoji od hematita, kalcita i kvarca (prema Domingo i sur., 2012: Figure 3).

Slika 4 Fotomikrografija azurita pronađenog u kontekstu pokopa na neolitičkom lokalitetu Çatal Hüyük u Turskoj (prema Siddall, 2018: Fig. 4).

Slika 5 Pretpostavljeni lanac operacija za dobivanje pigmenata i proizvodnju boja na lokalitetu Cova de l'Or u Španjolskoj (prema Domingo i sur., 2012: Figure 11).

Slika 6 Žrvanj s tragovima crvenog pigmenta pronađen na lokalitetu Cova Fosca de la Vall d'Ebo u Španjolskoj. Detalj pokazuje uglačano crvenkasto područje nastalo pripremom pigmenata, kao i poneke duguljaste tragove oblikovane abrazijom (prema Domingo i sur., 2012: Figure 14).

Slika 7 Vidljivi spektar elektromagnetskog zračenja (prema Goffer, 2005: Fig. 15b).

Slika 8 Komadi okera iz špilje Blombos s urezanim apstraktnim linijama (prema Helm i sur., 2019: Fig. 6).

Slika 9 Prikaz kozoroga s vertikalnim linijama i trokutastim znakovima iz Romualdove pećine (prema Ruiz-Redondo i sur., 2019: Figure 4).

Slika 10 *Chinese horse* iz Lascauxa (prema Graziosi, 1956: Tav. 182, citirano prema Petru, 2006: 205).

Slika 11 Primjeri upotrebe pigmenata na lokalitetu Çatal Hüyük: a) prikaz lovca s istočnog zida svetišta A.III.1; b) keramička figura "božice" oslikana floralnim motivima (prema Mellaart, 1967: XIII i plate 79).

Slika 12 Slikani keramički proizvodi Cucuteni-Tripolye kulture (prema Bugoi i sur., 2008: Figure 1).

Slika 13 Keramička posuda s lokaliteta Pločnik ispunjena drobljenim cinabaritom (prema Gajić-Kvašček i sur., 2012: Fig. 2).

Slika 14 Ulomak inkrustirane vučedolske keramike s lokaliteta Vinkovci (prema Kos i sur., 2015: Figure 3c).

Slika 15 Keramička posuda iz Vinkovaca ukrašena kaneliranim barbotinom, starčevačka kultura (prema Težak-Gregl, 1998: sl. 2., snimio S. Dimitrijević).

Slika 16 Rekonstrukcija slikanih ornamenata na keramičkom posuđu starčevačke kulture s lokaliteta Pepelana (prema Minichreiter, 1993: T.7/3, 5, 10, 11, 12; T.8/4).

Slika 17 Ulomci keramičkih posuda s lokaliteta Vinkovci – Tržnica ukrašeni tehnikom slikanja, starčevačka kultura, *linear B* (prema Dimitrijević, 1979: T. XLI: 7, 4).

Slika 18 Keramička posuda s lokaliteta Vinkovci – Tržnica ukrašena slikanjem, starčevačka kultura, *spiraloid B* (prema Težak-Gregl, 1998: sl. 4).

Slika 19 Keramička posuda s lokaliteta Otok, sopotska kultura, *stupanj III* (prema Dimitrijević, 1968: T. XVII: 3).

Slika 20 Idealna rekonstrukcija keramičke posude ukrašene tehnikom slikanja, brezovljanski tip sopotske kulture (prema Miloglav, 2014: 196, kat. br. 23).

Slika 21 Antropomorfna keramička figurica iz Brezovljana prikazana: a) sprijeda, b) bočno, c) straga (prema Marković i Okroša Rožić, 2017: sl. 7-9).

Slika 22 Keramička figurica s lokaliteta Pepelana na kojoj su pronađeni tragovi pigmenta (prema Balen i Čataj, 2014: 70, kat. br. 211).

Slika 23 Ulomak keramičke posude ukrašen crnim slikanim motivima s lokaliteta Ozalj – Stari grad (prema Težak-Gregl, 1993b: T. 2/4).

Slika 24 Karta s označenim arheološkim lokalitetima iz kojih potječe analizirani materijal: Bapska – Gradac, Brezovljani, Badljevine – Mali kraj, Ozalj – Stari grad i Beli Manastir –

Popova zemlja (izradila: G. Perhaj; izvor karte: https://d-maps.com/carte.php?num_car=5352&lang=en).

Slika 25 Detalj keramičkog ulomka (PN-144) s tragovima linearnog ukrasa s lokaliteta Badljevin – Mali kraj (fotografirala G. Perhaj).

Slika 26 Kamena sirovina pronađena na lokalitetu Mali kraj (fotografirala G. Perhaj).

Slika 27 Žrvanj s tragovima pigmenata pronađen na lokalitetu Badljevin – Mali kraj (fotografirala G. Perhaj).

Slika 28 Detalj keramičkog ulomka (PN-645) s tragovima linearnog ukrasa s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja (fotografirala G. Perhaj).

Slika 29 Detalj keramičkog ulomka s tragovima crvenog pigmenta s lokaliteta Bapska – Gradac (fotografirala G. Perhaj).

Slika 30 Ukrašen kućni lijep iz kuće 1 na lokalitetu Bapska – Gradac (prema Burić, 2011: sl. 63).

Slika 31 Detalj keramičkog ulomka (inv. br. 9248) s tragovima pigmenta s lokaliteta Brezovljani (fotografirala G. Perhaj).

Slika 32 Detalj slikanog keramičkog ulomka (inv. br. 2121b) s lokaliteta Ozalj – Stari grad (fotografirala G. Perhaj).

Slika 33 Ulomak keramičke posude s tragovima bijelog slikanja s lokaliteta Ozalj – Stari grad (fotografirala G. Perhaj).

Slika 34 Ramanovi spektri 1) crvenog i 3) crnog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 370/371 PN-144.

Slika 36 Ulomak keramičke posude PN-144 s lokaliteta Badljevin – Mali kraj s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 35 FTIR-ovi spektri 1) crvenog, 2) svjetlosmeđeg i 3) crnog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 370/371 PN-144.

Slika 37 Ulomak keramičke posude PN-3 s lokaliteta Badljevin – Mali kraj s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 38 FTIR-ovi spektri 1) svjetlosmeđeg i 2) svjetlosmeđocrnog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 74/75 PN-3.

Slika 39 Ulomak keramičke posude PN-645 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 40 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1285 PN-645.

Slika 41 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg i 2) crnog sloja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1285 PN-645.

Slika 42 Ulomak keramičke posude PN-695 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 43 Ramanovi spektri 1) narančastosmeđeg sloja (analizirani na različitim položajima) i 3) bijelih područja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695.

Slika 44 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg i 2) crnog sloja te 3) bijelih područja uzorka POPOVA ZEMLJA SJ 1637 PN-695.

Slika 45 Ulomak keramičke posude PN-734 s lokaliteta Bapska – Gradac s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 46 Ramanovi spektri 1) narančastosmeđeg, 2) tamnije narančastosmeđeg, 3) prljavoružičastog i 4) crnog sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734.

Slika 47 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg, 2) tamnije narančastosmeđeg, 3) prljavoružičastog i 4) crnog sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734.

Slika 48 Ulomak keramičke posude PN-628 s lokaliteta Bapska – Gradac s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 49 FTIR-ovi spektri 1) crvenog i 2) crnog sloja te 3) bijelih područja uzorka BAPSKA GRADAC SJ 38 PN-628.

Slika 50 Ulomak keramičke posude inv. br. 9248 s lokaliteta Brezovljani s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 51 Ramanovi spektri 1) narančastosmeđeg, 2) tamnosivog i 3) svjetlosivog sloja uzorka BREZOVLJANI 9248 SJ 357 PN-813.

Slika 52 FTIR-ovi spektri 1) narančastosmeđeg, 2) tamnosivog i 3) svjetlosivog sloja uzorka BREZOVLJANI 9248 SJ 357 PN-813.

Slika 53 Ulomak keramičke posude inv. br. 7366 s lokaliteta Brezovljani s označenim brojevima koji ukazuju na mjesto uzimanja uzorka za analize (fotografirala I. Bačić).

Slika 54 Ramanovi spektri 1) crvenog, 2) svjetlosmeđeg i 3) crnog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366.

Slika 55 FTIR-ovi spektri 1) crvenog, 2) svjetlosmeđeg i 3) crnog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366.

Slika 56 FTIR spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121d.

Slika 57 Ramanov spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121d.

Slika 58 FTIR spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121b.

Slika 59 Ramanov spektar blijedocrvenog površinskog sloja uzorka OZALJ 2121b.

Slika 60 FTIR spektar 1) crvenog sloja uzorka BREZOVLJANI 7366 s naznačenim valnim brojevima vrpce hematita, kaolina i organskog ugljika.

Slika 61 Dio FTIR spektra 2) tamnije nijanse narančastosmeđeg sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734 s naznačenim valnim brojevima vrpce magnetita, kvarca, kalcita i silikatnih minerala.

Slika 62 Ramanov spektar 2) tamnije nijanse narančastosmeđeg sloja uzorka BAPSKA-GRADAC SJ 52 PN-734 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar hematita (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Slika 63 Ramanov spektar 3) crnog sloja uzorka BREZOVljANI 7366 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar amorfno g ugljika (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Slika 64 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja (analizirani na različitim položajima) i 3) crnog sloja uzorka BREZOVljANI 7366 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar amorfno g ugljika (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Slika 65 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja (analiziran na različitim položajima) uzorka POPOVA ZEMljJA SJ 1637 PN-695 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar rutila (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Slika 66 Ramanov spektar 1) narančastosmeđeg sloja (analiziran na različitim položajima) uzorka POPOVA ZEMljJA SJ 1637 PN-695 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar anatas a (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Slika 67 Ramanov spektar 1) crvenog sloja uzorka MALI KRAJ SJ 370/371 PN-144 (crno) s naznačenim valnim brojem vrpce i referentni spektar kvarca (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Slika 68 Ramanov spektar 3) bijelih područja uzorka POPOVA ZEMljJA SJ 1637 PN-695 (crno) s naznačenim valnim brojevima vrpce i referentni spektar kalcita (crveno) (prema Buzgar i sur., 2009).

Popis tablica

Tablica 1 Tablični prikaz nekih od najčešćih prirodnih organskih pigmenata, uključujući njihovu boju i sastav (prema Goffer, 2005: table 16).	7
Tablica 2 Tablični prikaz nekih od najčešćih prirodnih anorganskih pigmenata, uključujući njihovu boju i sastav (prema Goffer, 2005: table 16).	9
Tablica 3 Vibracijske vrpce korištene za interpretaciju FTIR-ova spektara (v-istezanje, δ -svijanje, s-simetrično, as-antisimetrično, oop-izvan ravnine, ip-u ravnini).....	82
Tablica 4 Vibracijske vrpce korištene za interpretaciju Ramanovih spektara.	84
Tablica 5 Rezultati analiza metodom Ramanove spektroskopije (RS) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) za svih 10 uzoraka, prema lokalitetima.	92

Popis priloga

Prilog 1 Ležišta i pojave željeznih i živinih ruda (prema S. Marković, 2002: zemljovid IV).	118
Prilog 2 Analizirani ulomak keramičke posude PN-144 s lokaliteta Badljevin – Mali kraj.	120
Prilog 3 Analizirani ulomak keramičke posude PN-3 s lokaliteta Badljevin – Mali kraj....	121
Prilog 4 Analizirani ulomak keramičke posude PN-645 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja.....	122
Prilog 5 Analizirani ulomak keramičke posude PN-695 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja.....	123
Prilog 6 Analizirani ulomak keramičke posude PN-734 s lokaliteta Bapska – Gradac.....	124
Prilog 7 Analizirani ulomak keramičke posude PN-628 s lokaliteta Bapska – Gradac.....	125
Prilog 8 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 9248 s lokaliteta Brezovljani.	126
Prilog 9 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 7366 s lokaliteta Brezovljani.	127
Prilog 10 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 2121d s lokaliteta Ozalj – Stari grad.	128
Prilog 11 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 2121b s lokaliteta Ozalj – Stari grad.	129

Upotreba pigmenata na keramičkom materijalu u neolitiku kontinentalne Hrvatske

Sažetak

Keramički je materijal moguće ukrasiti različitim tehnikama, ali među njima tehnika slikanja zauzima posebno mjesto jer uz vještine oslikavanja zahtijeva i pribavljanje sirovina i znanje potrebno za pripremu smjese za bojenje. Na prostoru kontinentalne Hrvatske masovna proizvodnja predmeta od keramike započinje u neolitiku, a s njome se mogu pratiti i promjene u upotrebi pigmenata. Ukupno je deset uzoraka keramike s pet arheoloških lokaliteta sakupljeno i analizirano metodom Ramanove spektroskopije (RS) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). Analizirani ulomci pripadaju različitim neolitičkim kulturama, od starčevačke do lendelske. Proučavanjem tehnika slikanja na keramičkom materijalu, utvrđena je velika zatupljenost linearnog i krivocrtnog oslikavanja keramičkih posuda u ranom neolitiku, dok u kasnom prevladava „crusted“ slikanje crvenom bojom. U neolitiku se uz različite nijanse crvene boje, najčešće javljaju crna i bijela boja. Metodama RS-om i FTIR-om u analizama je izdvojen hematit, glavni mineralni sastojak za tragove crvene boje, dok se pretpostavlja da je čađa glavni crni pigment, iako se to nije uspjelo potvrditi analizama. Dobiveni rezultati važni su za razumijevanje procesa proizvodnje keramike i odnosa među kulturama u neolitiku.

Ključne riječi: pigment, neolitik, slikana keramika, arheološka kemija, analitička kemija, Ramanova spektroskopija, FTIR

The Use of Pigments on the Neolithic Ceramic Material from Continental Croatia

Summary

While pottery can be decorated using a varied number of techniques, painting stands out among them. This is true as it not only requires artistic skills, but also pigment procurement, as well as the knowledge necessary to prepare paint. The mass production of pottery in Continental Croatia begins in the Neolithic, and it enables us to trace the changes in pigment use. Ten sherds originating from five different archaeological sites were collected and analysed using Raman spectroscopy (RS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The analysed sherds belong to different Neolithic cultures, ranging from the Starčevo to the Lengyel cultures. By studying the painting techniques observed on the ceramic material, it was determined that the frequently used linear and nonlinear motifs found on the Early Neolithic ware were later replaced by the crusted ware technique using red paint. The Neolithic colour palette mostly includes different hues of red, but black and white are featured as well. According to the results of the RS and FTIR analyses, the main substance used for the red pigments is hematite, while soot is the most likely pigment in the black-coloured samples, although this cannot be confirmed due to the inconclusive analysis results for black pigments. The obtained results are important for our better understanding of both pottery production processes as well as intracultural relations in the Neolithic.

Key words: pigment, Neolithic, painted ceramics, archaeological chemistry, analytical chemistry, Raman spectroscopy, FTIR

Prilozi

Prilog 1 Ležišta i pojave željeznih i živinih ruda (prema S. Marković, 2002: zemljovid IV).



LEGENDA

- Ležišta željeznih ruda: 1 Harina Zlaka, 2 Đurmanec, 3 Višnjica, 4 Očursko brdo, 5 Valave, 6 Ribnik, Žakanje, 7 Podbrežje, 8 Rude Pribičke, 9 Rude (Samobor), 10 Pustodol, 11 Rudnica, 12 potok Korenjak, 13 Velika Gora, 14 Marča, 15 Osekovo, 16 Sirač, 17 Jankovac, 18 Gazije, 19 Velika, 20 Bobare, 21 Sokolovac (Požega), 22 Sokolovac (Pleternica), 23 Bzenica, 24 Kaso brdo, 25 Kotlina, 26 Loskunja, 27 Bukovica, Kokirevo, 28 Vojišnica, Slavsko Polje, 29 Španov brijeg, 30 Slavinac, Pecka, Debela

kosa, Visoko brdo, Kijak, 31 Blatuša, 32 Buzeta, 33 Hrastovica, 34 Moštanica, 35 Četvrtkovac, 36 Bojna, 37 Kokirna, 38 Gvozdansko, Jankovac, Burazovac, Meterize, Šestina kosa, Kalinovac, 39 Gradski potok, Kosna, Jokin potok, 40 Vidorija, 41 Dobretin, 42 Čabar, 43 Crni Lug, Zelin, Mrzle Vodice, 44 Fužine, 45 Hreljin, 46 Doljani, 47 Debeljak, 48 Donje Pazarište, 49 Trnovac, 50 Pribudić, 51 Pađene, 52 Karenovac, 53 Kavran, 54 Baška, 55 Razvođe, 56 Kričke, 57 Peruča, 58 Kotlenice, 59 Memedovići, 60 Kokorić, 61 Zaoštrog, 62 Kum (ili Hum).

○ Samorodno željezo: 1 Miljana, 2 Hrašćina, 3 Slavetić, 4 Molunat, 5 Suha Perna.

▲ Ležišta i pojave žive i živinih ruda: 1 Molve, 2 Tršće.

Badljevina – Mali kraj

Prilog 2 Analizirani ulomak keramičke posude PN-144 s lokaliteta Badljevina – Mali kraj.



Starčevačka kultura, stupanj *spiraloid B*

Badljevina – Mali kraj, 2018.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 9,4 cm, š. 10 cm

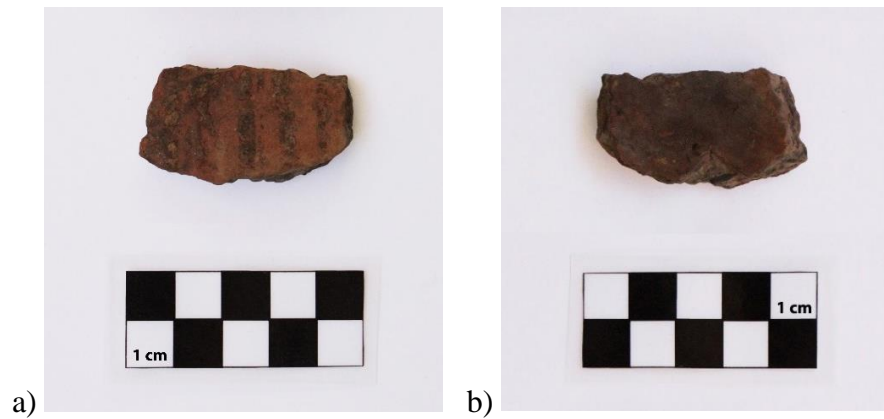
Ulomak keramičke posude grube fature koji je crvenosmeđe boje s vanjske, a smeđosive boje s unutrašnje strane. Na vanjskoj je strani prisutno tamno crnosmeđe slikanje niza jednostavnih, klinastih traka (Prilog 2 a).

Muzej u Pakracu, PN-144

Lapić, 2019: slika 56

Fotografirala G.P.

Prilog 3 Analizirani ulomak keramičke posude PN-3 s lokaliteta Badljevina – Mali kraj.



Starčevačka kultura, stupanj *spiraloid B*

Badljevina – Mali kraj, 2018.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 2,3 cm, š. 4,3 cm

Ulomak keramičke posude grube fature i crvenosmeđe boje s tragovima slikanja s vanjske strane (Prilog 3 a). Slikanje je pravocrtno i tamne je, smeđocrne boje, a sastoji se od niza paralelnih klinastih traka.

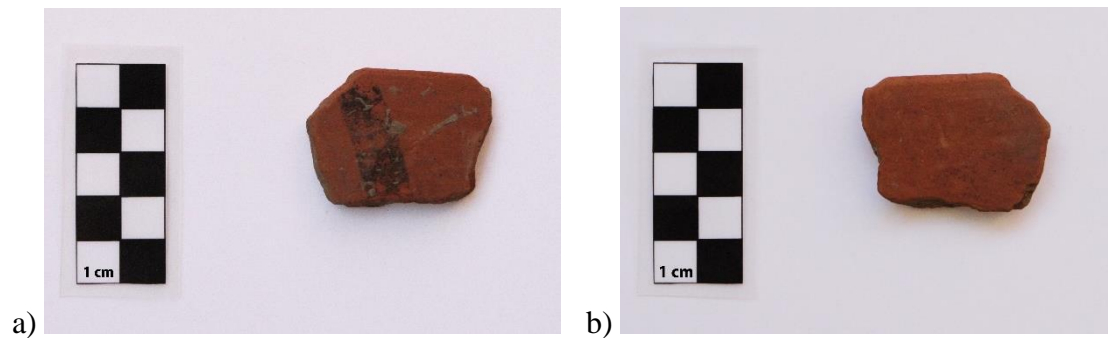
Muzej u Pakracu, PN-3

Lapić, 2019: 60

Fotografirala G.P.

Beli Manastir – Popova zemlja

Prilog 4 Analizirani ulomak keramičke posude PN-645 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja.



Starčevačka kultura, stupanj *spiraloid B*

Beli Manastir – Popova zemlja, 2015.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 3 cm, š. 4 cm

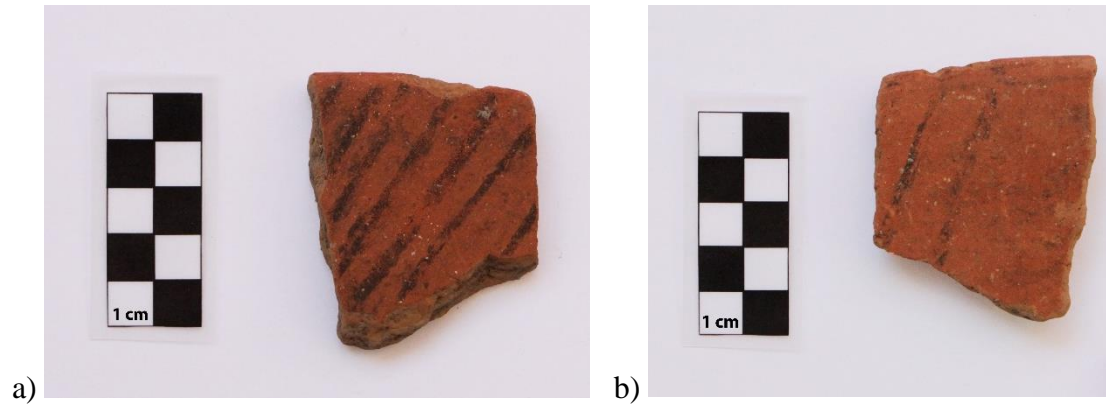
Keramički ulomak narančastosmeđe boje na kojem je vidljiv trag slikanja s vanjske strane ulomka (Prilog 4 a). Ulomak je malih dimenzija pa je vidljiva samo jedna široka i crna linija.

Privremena pohrana Kaducej d.o.o., PN-645

Neobjavljen

Fotografirala G.P.

Prilog 5 Analizirani ulomak keramičke posude PN-695 s lokaliteta Beli Manastir – Popova zemlja.



Starčevačka kultura, stupanj *spiraloid B*

Beli Manastir – Popova zemlja, 2015.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 5,7 cm, š. 4,7 cm

Keramički ulomak grube fakture i narančastosmeđe boje s karakterističnom crnom jezgrom u presjeku. Ukrašen je tehnikom slikanja s vanjske i unutarnje strane. Slikani ukras s obje strane čini niz paralelnih linija tamne, odnosno crne boje (Prilog 5 a i b).

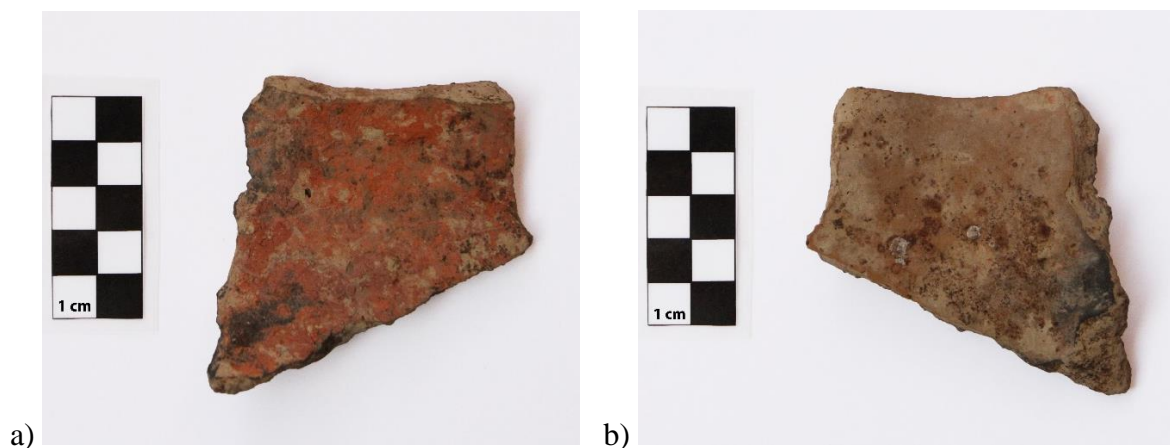
Privremena pohrana Kaducej d.o.o., PN-695

Neobjavljen

Fotografirala G.P.

Bapska – Gradac

Prilog 6 Analizirani ulomak keramičke posude PN-734 s lokaliteta Bapska – Gradac.



Sopotska/vinčanska kultura

Bapska – Gradac, 2018.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 6,9 cm, š. 6,4 cm

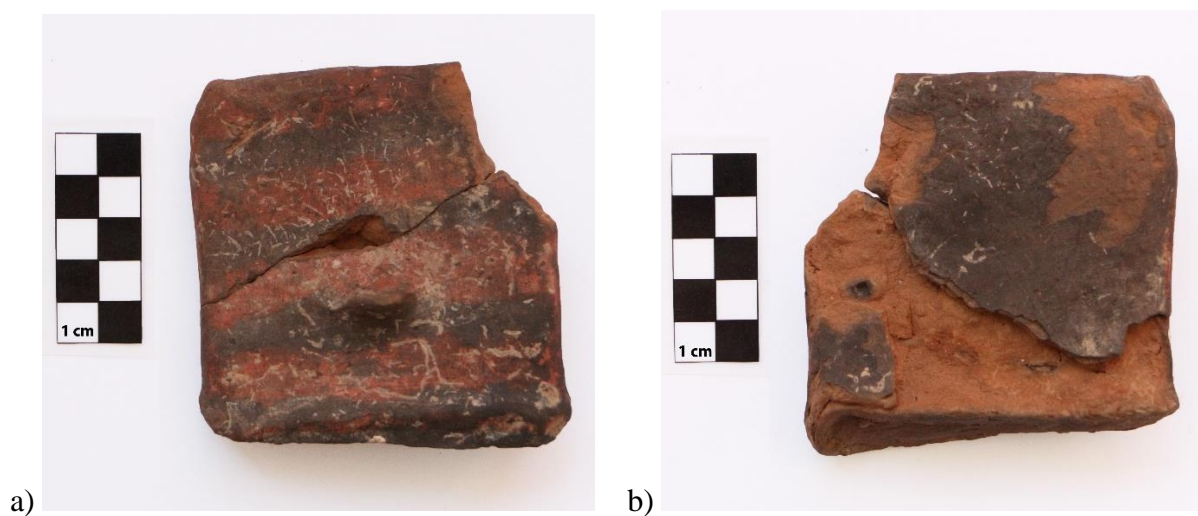
Ulomak keramičke posude čija površina nije ujednačena, sivosmeđe je boje, a dijelovi su crne boje. S vanjske strane ulomka sačuvani su tragovi slikanja „crusted“ tehnikom (Prilog 6 a). Cijela je vanjska površina nakon pečenja prekrivena pigmentom nekoliko različitih nijansa crvene boje.

Privremena pohrana Odsjek za arheologiju, Filozofski fakultet u Zagrebu, PN-734

Neobjavljen

Fotografirala G.P.

Prilog 7 Analizirani ulomak keramičke posude PN-628 s lokaliteta Bapska – Gradac.



Sopotska/vinčanska kultura

Bapska – Gradac, 2015.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 8,9 cm, š. 8,6 cm

Ručka keramičke posude čija je površina tamne, a jezgra crvenosmeđe boje. Na jednoj (superiornoj) strani ulomka može se uočiti bradavičasti ukras i slikanje crvenom bojom (Prilog 7 a). Naslikanu dekoraciju čine četiri široke i paralelne klinaste trake.

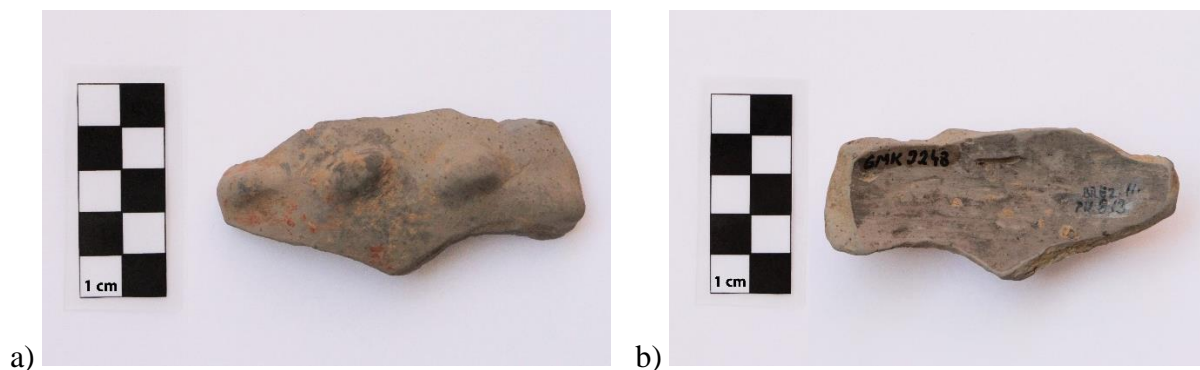
Privremena pohrana Odsjek za arheologiju, Filozofski fakultet u Zagrebu, PN-628

Neobjavljen

Fotografirala G.P.

Brezovljani

Prilog 8 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 9248 s lokaliteta Brezovljani.



Brezovljanski tip sopotske kulture, 4900. – 4610. pr. Kr.

Brezovljani, 2011.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 3,5 cm, š. 8,1 cm

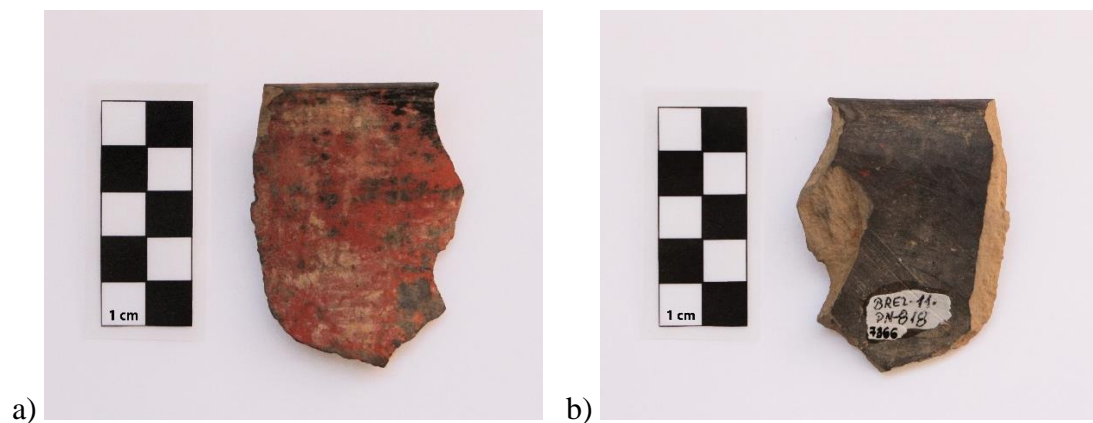
Ulomak keramičke posude sive površine i fine fakture. Vanjska strana ulomka ukrašena je modeliranjem – niz od tri bradavičaste aplikacije (Prilog 8 a). Uz tu su tehniku ukrašavanja vidljivi i tragovi „crusted“ slikanja u crvenoj i bijeložutoj boji.

Gradski muzej Križevci, inv. br. 9248

Neobjavljen

Fotografirala G.P.

Prilog 9 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 7366 s lokaliteta Brezovljani.



Brezovljanski tip sopotske kulture, 4900. – 4600. pr. Kr.

Brezovljani, 2011.

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 6,1 cm, š. 4,5 cm

Površina keramičkog ulomka je tamnosive, a presjek svjetlosmeđe boje. Ulomak je fine fakture, a njegova je cijela vanjska površina prekrivena crvenom bojom, odnosno riječ je o „crusted“ tehnici slikanja (Prilog 9 a).

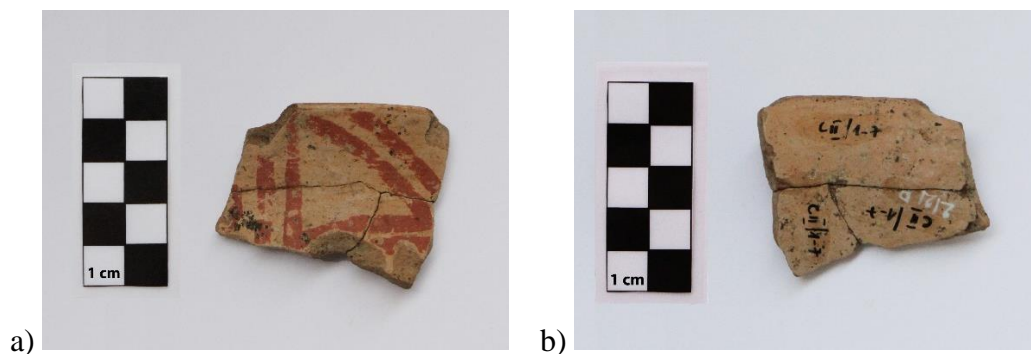
Gradski muzej Križevci, inv. br. 7366

Neobjavljen

Fotografirala G.P.

Ozalj – Stari grad

Prilog 10 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 2121d s lokaliteta Ozalj – Stari grad.



Lendelska kultura

Ozalj– Stari grad

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 4,1 cm, š. 4,9 cm

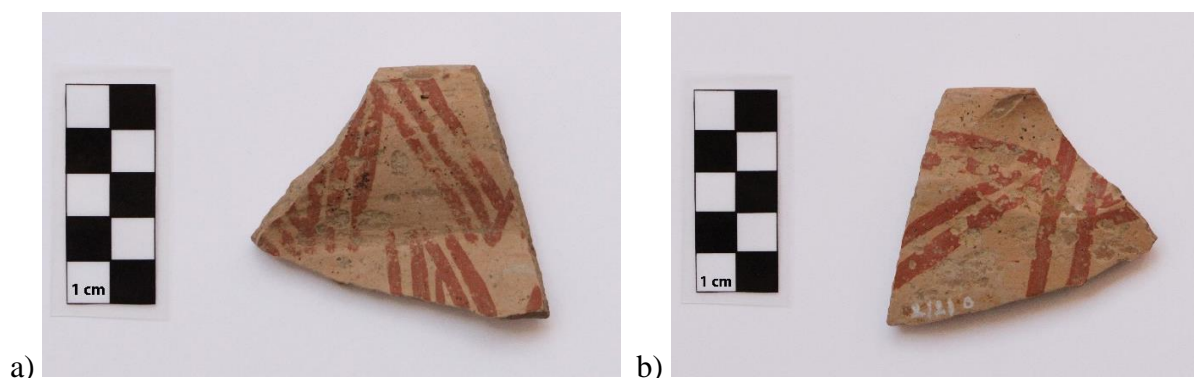
Keramički ulomak uz obod posude, fine fakture i svjetlosmeđe boje u presjeku. Na njegovoj se površini nalazi prevlaka bež boje, a na vanjskoj je strani ulomka naslikan crveni linearni motiv (Prilog 10 a). On se sastoji se od više paralelnih linija koje čine motiv nalik trokutu.

Zavičajni muzej Ozalj, inv. br. 2121d

Težak-Gregl, 1993b: 167, T. 1/7

Fotografirala G.P.

Prilog 11 Analizirani ulomak keramičke posude inv. br. 2121b s lokaliteta Ozalj – Stari grad.



Lendelska kultura

Ozalj– Stari grad

Ulomak slikane keramike

Dimenzije: v. 5,5 cm, š. 6,1 cm

Ulomak keramičke posude fine fakture s prevlakom bež, a presjekom svjetlosmeđe boje. Na površini ulomka je s obje strane prisutno crveno linearno slikanje. S jedne strane ulomka (Prilog 11 a) naslikani su snopovi od triju paralelnih linija, a s druge strane (Prilog 11 b) od dviju linija.

Zavičajni muzej Ozalj, inv. br. 2121b

Težak-Gregl, 1993b: 167, T. 1/8

Fotografirala G.P.