

Desalinizacija kamena vodom uz primjenu vakuum metode

Gugić, Luciana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Arts Academy / Sveučilište u Splitu, Umjetnička akademija**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:175:552743>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Arts Academy](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
UMJETNIČKA AKADEMIJA

LUCIANA GUGIĆ

DESALINIZACIJA KAMENA VODOM UZ PRIMJENU VAKUUM METODE

Diplomski rad

SPLIT, 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
UMJETNIČKA AKADEMIJA
ODJEL ZA LIKOVNE UMJETNOSTI

DESALINIZACIJA KAMENA VODOM UZ PRIMJENU VAKUUM METODE

Diplomski rad

Naziv odsjeka: Odsjek za konzervaciju – restauraciju

Specijalističko usmjerenje: Konzervacija – restauracija kamena

Kolegij: Izrada specijalističkog diplomskog rada

Mentor: izv.prof.art. Siniša Bizjak

Studentica: Luciana Gugić

Broj indeksa: 0215154333

Split, travanj, 2023.

Luciana Gugić

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad isključivo rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na mojim istraživanjima i oslanja se na objavljenu literaturu, a što pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada, te da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Splitu, _____ 2023.

Studentica: _____

SAŽETAK

U okviru diplomskog rada provedena je analiza učinkovitosti desalinizacije kamena vakuum metodom. Mnoge današnje konzervatorsko - restauratorske metode desalinizacije su vrlo učinkovite poput kemijskih metoda, kupki s destiliranom vodom i obloga. Međutim neke od njih zahtijevaju mnogo vremena, materijala i sredstava. U daljnjem radu isprobana je vakuum metoda s vodovodnom vodom na kamenu vapnencu koji je izvađen direktno iz mora. Određivanjem klorida u uzorcima koji prođu kroz vakuum proces pokazati će se koliko je vakuum metoda uspješna, to jest koliko proces zahtjeva vremena i materijala dok se kameni komad zasićen solju ne stabilizira. S obzirom na to da u restauratorsko – konzervatorskim zahvatima na kamenim objektima u većini slučajeva je kamen porozan, pun mikro i makro šupljina, desalinizacija uz pomoć vakuum metode pokazati će prihvatljive rezultate. Metoda je isprobana referirajući se na dosadašnje analize i dobre rezultate korištenja vakuuma u svrhu konsolidacije. Vakuum metoda kroz rad uspoređena je sa metodom desalinizacije u vodenoj kupelji kako bih se lakše usporedila brzina metode i količina utrošene vodovodne vode za cijeli postupak desalinizacije. Ovo istraživanje trebalo bi pridonijeti struci konzervatora-restauratora zbog svoje jednostavnosti, učinkovitosti i brzini zahvata desalinizacije ove vrste.

Ključne riječi: *konzervacija restauracija, desalinizacija, vakuum metoda, kamen*

ABSTRACT

As part of the thesis, an analysis of the effectiveness of stone desalination using the vacuum method was performed. Many of today's conservation-restoration methods of desalination are very effective, such as chemical methods, baths with distilled water and poultices. However, some of them require a lot of time, materials and resources. In further work, the vacuum method with tap water was tested on limestone that was extracted directly from the sea. Determining chloride in samples that go through the vacuum process will show how successful the vacuum method is, how much time and material the process requires until the stone piece saturated with salt is stabilized. In most cases the stone is porous, full of micro and macro cavities, desalination with the vacuum method will show acceptable results. The method was tested referring to previous analyzes and good results of using vacuum for the purpose of consolidation and desalination. The vacuum method through procedure was compared with the desalination method in a water bath in order to more easily compare the speed of the method and the amount of tap water used for the entire desalination process. This research should contribute to the profession of conservator-restorer because of its simplicity, efficiency and speed of this type of desalination procedure.

Keywords: *conservation, restoration, desalination, vacuum method, stone*

ZAHVALA

Ovaj rad posvećujem svojoj voljenoj obitelji koja me uvijek podržavala i vjerovala u mene i moj uspjeh. Hvala na bezuvjetnoj podršci, ljubavi i vječnom osloncu.

Također se zahvaljujem svojim kolegicama i prijateljima, te mentoru izv.prof.art. Siniši Bizjaku na danim savjetima i dijeljenju znanja i iskustva za vrijeme cjelokupnog studiranja.

SADRŽAJ:

1. UVOD	8
2. OPĆI DIO	9
2.1. Kamen i njegova svojstva	9
2.1.1 Vapnenac	12
2.1.2 Vodoupojnost i poroznost vapnenaca	14
2.2. Uzroci propadanja kamena	15
2.2.1. Sol.....	15
2.3. Utjecaj soli na kamen	16
3. METODE DESALINIZACIJE KAMENA	19
3.1. Primjer dosadašnjih vakuum metoda	19
3.1.1. Primjeri desalinizacije vakuum metodom	20
3.1.2. Primjeri konsolidacije pomoću vakuum metode	24
4. EKSPERIMENTALNI DIO	26
4.1. Kameni uzorci	26
4.2. Analiza morskih organizama na kamenu	28
4.3. Mjerenje vodoupojnosti	30
5. PROCES DESALINIZACIJE U VODENOJ KUPELJI	33
5.1. Određivanje klorida.....	34
5.2. Rezultati vodene kupke.....	37
6. VAKUUM METODA	39
6.1. Dijelovi vakuum sustava za konsolidaciju - desalinizaciju	39
7. DESALINIZACIJA VAKUUM METODOM	40
7.1 Rezultati vakuum metode	44
8. USPOREDBA METODA	46
9. ZAKLJUČAK	48
POPIS LITERATURE	49
POPIS PRILOGA	50
Slike	50
Tablice	51
Grafovi.....	52

1. UVOD

Kamen je vrlo rasprostranjeni materijal našeg područja, ujedno i materijal velikih umjetničkih djela i spomenika naše kulturne baštine. Iako čvrst i trajan materijal sklon je propadanju. Na području južne Hrvatske morska sol je jedna od glavnih uzročnika propadanja kamena koja kristalizacijom može dovesti do potpunog razaranja kamene strukture. Konzervatorsko restauratorske metode desalinizacije kamena su učinkovite, međutim za neke od njih potrebno je više vremena čak i do godine dana. Takve metode zahtijevaju više financijskih sredstava kako bi se postigao uspješni cilj uklanjanja soli. U radu je obrađena tema uklanjanja soli vodovodnom vodom odnosno desalinizacija kamena pod vakuumom. Objašnjen je princip rada vakuum pumpi uz pomoć kojih je metoda desalinizacije izvršena referirajući se na dosadašnje metode konsolidacije i desalinizacije kamena vakuum metodom koje su se pokazale uspješnima. Rezultati vakuum desalinizacije uspoređene su sa metodom kupke kako bi se lakše usporedili rezultati i učinkovitost novo isprobane metode.

2. OPĆI DIO

2.1. Kamen i njegova svojstva

Kamen je odvaljeni ili izvađeni dio stijene tj. nakupine minerala u litosferi koji je građen od jednog ili više minerala. Kod kamena razlikujemo teksturu i strukturu. Tekstura se odnosi na način na koji su minerali zauzeli prostor u samoj stijeni, to je osobina koju možemo utvrditi golim okom gledajući njegov izgled to jest površinu. Može biti šupljikava, škriljasta, prugasta, te ovisi o utjecaju vanjskih faktora. Struktura kamena odnosi se na raspored minerala i međusobnom odnosu istih. Struktura može biti zrnasta, ljuskava, staklasta, amorfna itd.¹ Najčešći minerali u kamenu sa područja našeg priobalnog podneblja su kalcit i dolomit. Većina vapnenaca sadrži preko 95% kalcita i mali postotak ostalih minerala. Čisti vapnenac je bijele boje, izgrađuju ga vrlo sitni neprozirni kristalići nevidljivi golim okom. Vapnenac zbog minerala željeza postaje žućkast ili crvenkast, a od ugljene tvari tamnosiv do crn.² Zbog svoje šupljikavosti i velike poroznosti vapnenac može upiti veliku količinu vode. Povijesno gledajući još od prapovijesti koristio se za izgradnju kuća, mostova, puteva i mnogo drugih arhitektonskih i građevinskih objekata. Razvojem civilizacije i umjetnosti, od kamena su nastala mnoga velika umjetnička djela. Smatra se da je kamen kao materijal dugotrajan zbog svoje snažne strukture i otpornosti za razliku od nekih drugih materijala. Unatoč takvim svojstvima kamen je također sklon raznom propadanju zbog kojih dolazi do ljuštenja, osipanja čak i do trajnog gubitka kamene mase.³

Glavna fizička i mehanička svojstva kamena su njegova boja, struktura, otpornost na habanje, gustoća, prostorna masa, poroznost i upijanje vode (vodoupojnost). Ta svojstva definiraju kvalitetu kamena. Najvažnija svojstva vezana za obradu teme vakuum desalinizacije su:

- Poroznost
- Vodoupojnost (upijanje vode).

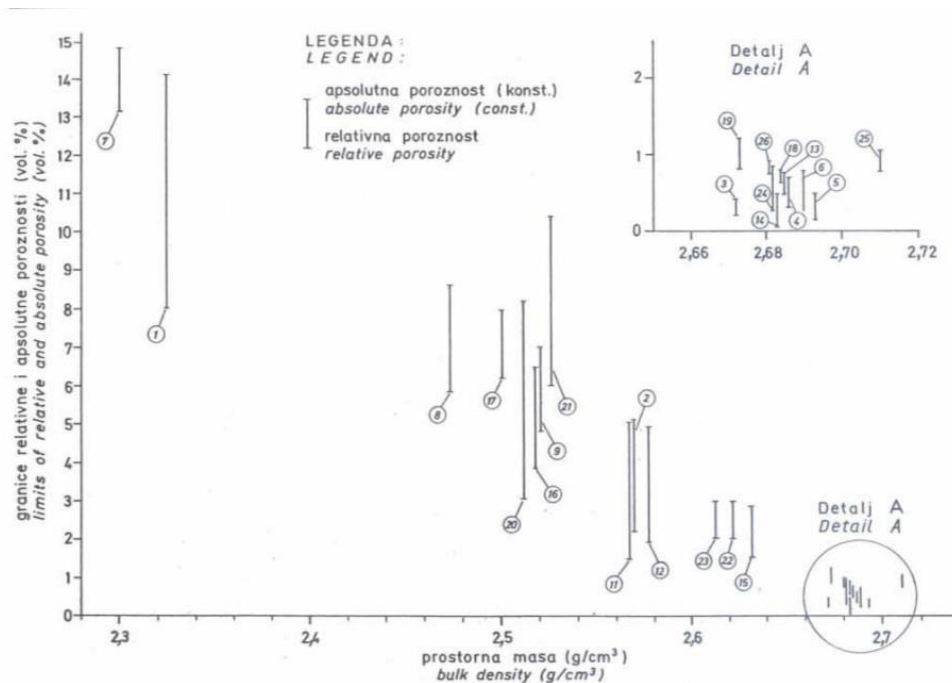
¹ A. Jureškin; Analiza konsolidacije kamena ft – ir spektrometrijom, magistarski stručni rad, 2012

² Enciklopedija.hr, <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63876>, 22.1.2023.

³ Doehne, E., Clifford, A.P., Stone conservation, 2010.

Poroznost se kvantitativno izražava kao odnos volumena svih šupljina i pora sadržanih u kamenu, i volumena kamena u njegovom prirodnom stanju, izražen u postotcima.⁴ Tako izražena poroznost predstavlja apsolutnu ili ukupnu poroznost kamena. Zbog dijagenetskih i strukturno petrografskih značajki zna se kako samo jedan dio pornog prostora može biti ispunjen vodom, a taj prostor naziva se relativna poroznost te se izražava u volumnim postotcima. Slika 1. Prikazuje ovisnost apsolutne i relativne poroznosti o prostornoj masi preuzeto od autora Tomašić, Ženko Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena.⁵

Slika 1. Ovisnost apsolutne i relativne poroznosti o prostornoj masi (relativna poroznost određena je pod atmosferskim tlakom)



Izvor: Tomašić, I. & Ženko, T. Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Vol.5, Zagreb, 1993. Str. 168

Upijanje vode i poroznost usko su vezane te ih samo razlikuje mjerna jedinica. Struktura poroznih kamena je direktno uvjetovana postankom stijene (primarna poroznost), preslagivanjem čestica nakon postanka stijene (sekundarna poroznost), i razarajućim procesima koji djeluju na stijenu nakon njenog nastanka. Trošenje i razaranje materijala

⁴ Pletikosić, L., Primjena kamena u graditeljstvu, 2007., Zagreb

⁵ Tomašić, I. & Ženko, T. Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Vol.5, Zagreb, 1993. Str. 168

uzrokovano je kombiniranim djelovanjem kemijskog trošenja i mehaničkog naprežanja.⁶ Pore u kamenu su glavna mjesta gdje se odvijaju štetni procesi uzrokovani djelovanjem atmosferilija, smrzavanjem i odmrzavanjem te štetnim djelovanjem okoliša. Djelovanje mraza ili kristalizacija soli direktno su povezane s mjestima u kamenu gdje postoje pore, dok na ta mjesta mehanički procesi djeluju indirektno, stvarajući mikro pukotine i pukotine.⁷ U prirodi ne postoji idealno kompaktan ili zbijen kamen. Svaki kamen sadrži neki prostor koji definiramo kao poroznost. Poroznost se kvantitativno izražava kao odnos, izražen u postotcima, volumena svih šupljina i pora sadržanih u kamenu prema volumenu kamena u njegovom prirodnom stanju.⁸

Prema poroznosti kamen se razvrstava u sljedećih šest kategorija prikazanih u tablici 1.

Tablica 1. Kategorizacija kamena prema poroznosti

KATEGORIJA KAMENA	POROZNOST (%VOL.)
kompaktan	Ispod 1,0
slabo porozan	1,0 – 2,5
umjereno porozan	2,5 – 5,0
dosta porozan	5,0 – 10,0
jako porozan	10,0 – 20,0
ekstremno porozan	Iznad 20,0

Izvor: izradila autorica prema podacima iz „Pletikosić, L. (2007) 'Primjena kamena u graditeljstvu', diplomski rad, Građevinski fakultet, Zagreb.

Svaki kamen ima svojstvo upijanja, zadržavanja i ispuštanja vode pod upijanje vode podrazumijeva sposobnost kamena da pod određenim uvjetima, u izravnom dodiru s vodom, primi u svoju unutrašnjost neku količinu vode i da je zadrži.⁹ To svojstvo je kvantitativno definirano odnosom mase destilirane vode koju kamen upije pri propisanoj temperaturi i

⁶ Tomašić, I. & Ženko, T. Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Vol.5, Zagreb, 1993. Str. 165-172

⁷ Prikryl, R. (Ed.). (2004). Dimension Stone 2004 - New Perspectives for a Traditional Building Material: Proceedings of the International Conference in Dimension Stone 2004, 14-17 June, Prague, Czech Republic (1st ed.). CRC Press.

⁸ Crnković. B., Šarić Lj., Građenje prirodnim kamenom, Zagreb, 1992.

⁹ Ilić, N., Mineralni sastav, gustoća, prostorna masa, poroznost i upijanje vode bazalta s lokaliteta vratnik, Završni rad, Zagreb, 2022.

atmosferskom pritisku, prema masi suhog kamena.¹⁰ Upijanje vode izražava se u postocima. Količina upijene vode kod nekih vrsta kamena može doseći i do 50% njihove mase. Prema upijanju vode kamen je razvrstan u sedam kategorija prikazanih u Tablici 2.

Tablica 2. Kategorizacija kamena prema upijanju vode

KATEGORIJA KAMENA	Upijena voda u % mase
vrlo malo	Ispod 0,5
malo	0,5 – 1,0
umjereno	1,0 – 2,5
osjetno	2,5 – 5,0
veliko	5,0 – 15,0
vrlo veliko	15,0 – 30,0
iznimno veliko	Iznad 30,0

Izvor: izradila autorica prema podacima iz „Pletikosić, L. (2007) 'Primjena kamena u graditeljstvu', diplomski rad, Građevinski fakultet, Zagreb.

2.1.1 Vapnenac

Vapnenac spada u karbonatni sediment, po sastavu je kalcijev karbonat i spada u vrstu sedimentnih stijena. Većina vapnenaca sadrži preko 95% kalcita i mali postotak ostalih minerala. Boja vapnenca, koji je naš najčešći kamen, je u većini slučajeva bijele boje jer je glavni sastojak vapnenca kalcit.¹¹ Vapnenci se pronalaze u raznim nijansama i spektrovima boja obziron na različite količine i sastav minerala koji im daju određenu obojanost. Tako različite nijanse oker boje daje mineral limonit, manganovi oksidi obojati će kamen tamnijim tonovima, od sive, plavkastosive sve do gotovo crne boje. Manganov karbonat, rodohrozit dati će stijenama ružičastu do crvenu, a nekada smečkastu do žutu boju.¹² Vapnenac zbog svoje šupljikavosti i poroznosti može upiti veliku količinu vode.¹³

Autori Tomašić, Ženko u radu Utjecaj strukturno teksturnih značajki i diagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena proveli su ispitivanje o poroznosti i vodoupojnosti na 26

¹⁰ Crnković. B., Šarić Lj., Građenje prirodnim kamenom, Zagreb, 1992.

¹¹ A. Jureškin; Analiza konsolidacije kamena ft – ir spektrometrijom, magistarski stručni rad, 2012

¹² Ivo Donelli, Kamen

¹³ Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 23. 4. 2023. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63876>>.

uzoraka vapnenaca te dolomitiziranih i dedolomitiziranih dolomitičnih vapnenaca. Istraživanje je provedeno na sljedećim vrstama vapnenaca: (1) Humac, visokoporozni kamen, petrografski je to dedolomitizirani dolomitieni vapnenac.(2) Seget, arhitektonski kamen određen je kao rudistni vapnenac. (3) Rasotica, arhitektonski kamen, određen kao vapnenac bitumenizirana rudistna kokina. (4 i 5) Jadran zeleni, arhitektonski kamen po petrografskim značajkama to je bioklastični vapnenac. (6) Rozalit, vapnenac tipa intraklastični grainstone. (7) Valtura, tip unito, arhitektonski kamen. (8) Veselje (Punta) , (9) Kupinovo i (15) Barbakan tipa unito, gornjokredni vapnenci. (10) Vinicit , jako porozni pjeskuljavi miocenski vapnenac. (11) Krševina i (12) Krtolina, vrlo porozni gornjokredni vapnenci. (13 i 14) Romanovac, uzorak arhitektonskog kamena 13 petrografski je stilolitizirana tektonska breča gornjokredne starosti, a 14 stilolitizirana breča krupnijeg zrna. (16 i 17) Sivac, kasnodijagenetski dolomitični vapnenci. (20 i 21) Mlavica, dedolomitizirani dolomitični mikrokokinit kamen. (18 i 19) Kanfanar, petrografski su to stilolitizirani vapnenci. (22 i 23) Lucija, bitumenizirani gornjokredni rudistni vapnenci. (24) Kirmenjak, petrografski je to ultrasitnozrnasti mudstone. (25) Lipovac, bituminoni calcilutitni vapnenac. (26) Istranka foraminifersko-alveolinski vapnenac. (Tomašić, Ženko 1993.) Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za kamen Građevinskog instituta Hrvatske. Postupak ispitivanja je obavljen prema važećim normama (HRN B.Bg.010 i HRN B.B8.032).¹⁴

Tablica 3. Vrste vapnenca

1 Humac	12 Krtolina
2 Seget	13 i 14 Romanovac
3 Rasotica	15 Barbakan – unito
4 i 5 Jadran zeleni	16 i 17 Sivac
6 Rozalit	18 i 19 Kanfanar
7 Valtura – unito	20 i 21 Mlavica
8 Veselje – unito	22 i 23 Lucija
9 Kupinova – unito	24 Kirmenjak
10 Vinicit	25 Lipovac
11 Krševina	26 Istranka

Izvor: izradila autorica

¹⁴ Tomašić, I. & Ženko, T. Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Vol.5, Zagreb, 1993. Str. 165-172

2.1.2 Vodoupojnost i poroznost vapnenaca

Pomoću rezultata istraživanja (Tomašić, Ženko) o poroznosti i upijanju vode vapnenaca pod atmosferskim tlakom i podtlakom, uzorci se mogu podijeliti prema tablici 4. kategorije kamena prema upijanju vode (%) i prema tablici 5. podjele prema poroznosti (%).

Tablica 4. Podjela vapnenaca prema upijanju vode u % mase

KATEGORIJA KAMENA UPIJENA VODA U % MASE	VRSTA VAPNENCA
vrlo malo < 0,5	3,19,24,26,14,18,13,4,5,25
Malo 0,5 - 1,0	2,11,12,23,22,15
Umjereno 1,0 - 2,5	/
Osjetno 2,5 - 5,0	8,17,21,9,20,16
Veliko 5,0 - 15,0	/
vrlo veliko 15,0 - 30,0	10,7,1
iznimno veliko > 30,0	/

Izvor: izradila autorica prema podacima iz „Pletikosić, L. (2007) 'Primjena kamena u graditeljstvu', diplomski rad, Građevinski fakultet, Zagreb & Tomašić, I. & Ženko, T. (1993.) Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Zagreb.

Tablica 5. Podjela vapnenaca prema poroznosti

KATEGORIJA KAMENA POROZNOST (%VOL.)	VRSTA VAPNENCA
Kompaktan < 1,0	3,19,24,26,14,18,13,4,6,5,25
slabo porozan 1,0 – 2,5	15,22,23
umjereno porozan 2,5 – 5,0	12,11,2
dosta porozan 5,0 – 10,0	8,17,21,9,20,16
jako porozan 10,0- 20,0	7,1
ekstremno porozan > 20,0	10

Izvor: izradila autorica prema podacima iz „Pletikosić, L. (2007) 'Primjena kamena u graditeljstvu', diplomski rad, Građevinski fakultet, Zagreb & Tomašić, I. & Ženko, T. (1993.)

Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Zagreb.

Prema dobivenim podacima (Tomašić, Ženko) može se zaključiti kako vrijednosti poroznosti i vodoupojnosti imaju bliski međuodnos te su posebno važne pukotine, međuzrnski i međukristalni odnosi, koji značajno utječu na upijanje vode te vrijednosti apsolutne i relativne poroznosti. Poroznost i vodoupojnost su dakle važna fizička svojstva kamena koja utječu na kretanje odnosno primanje i zadržavanje vode tako i otopljenih soli. Kristalizacijom otopljenih i zadržanih soli u dovodi do značajnih tlačnih i vlačnih naprezanja pora kamena te razaranja kamene strukture.

2.2. Uzroci propadanja kamena

Kameni spomenici i kamene površine propadaju djelovanjem raznih čimbenika, prirodnih i ljudskih. Najviše obrađeno u sljedećem tekstu jest destruktivno djelovanje morske soli, koje kristaliziraju u unutrašnjim porama kamena zbog kojeg dolazi do pucanja i trajnog gubitka kamene površine.

2.2.1. Sol

Soli su kemijski spojevi kristalne građe s ionskom vezom građeni od kationa i aniona kiselinskog ostatka. Soli su čvrste tvari različito topljive u vodi. Najveću štetu na kamenu donose kloridi, sulfati, nitrati i karbonati. Salinitet, slanost ili slanoća je udjel otopljenih soli u vodenoj otopini. Iskazuje se ustaljeno kao maseni omjer, odnosno kao udio mase otopljene soli u ukupnoj masi otopine, kao bezdimenzionalni iznos u promilima (‰) ili postocima (%). Jadransko more ubraja se u slana mora te mu je prosječna slanost 39 promila, što označava 39 grama soli u jednoj litri morske vode ili 39 kg u 1000 litara morske vode. Salinitet se povećava od sjevera ka jugu zbog dotoka slanije vode iz Jonskog mora i manjeg prelijeva tekućica s kopna.¹⁵ Kemijski sastav morske soli u Jadranu prikazan je u Tablici 6.

¹⁵ Grbec, B., Bajić, A. and ViLab team (2010). Virtual laboratory. Institute of Oceanography and Fisheries, Split.

Tablica 6. Kemijski sastav morske soli u Jadranu

KEMIJSKI ELEMENT	POSTOTAK
NaCl	30,76
KCl	0,66
MgCl ₂	3,74
CaSO ₄	1,64
MgSO ₄	2,39
ostale soli	0,07
ukupno soli	39,26 g/l ili 3,926%

Izvor: izrada autora prema Malinar, H., Vлага u povijesnim građevinama, Zagreb, 2003.

2.3. Utjecaj soli na kamen

Soli uz pomoć vode i vjetra dospijevaju u porni prostor kamena, skupljaju se na površini i unutar strukture gdje se postepeno suše i akumuliraju. Sušenjem dolazi do kristalizacije tako što se čestice pravilno slažu u prostor gdje stvaraju kristalnu rešetku. Skupine sulfata, klorida i nitrata tijekom vremena svojom kristalizacijom uzrokuju erodiranje površine kamena, najprije u vidu osipanja, a zatim lomljenja većih fragmenata. Proces kristalizacije dovodi do razaranja strukture kamena i lomova kamene mase (slika 2.,3.).¹⁶ Prisutnost soli u kamenu možemo dokazati kemijskom analizom tj. kvalitativnom i kvantitativnom analizom pojedinih soli koje će odrediti ispravan postupak uklanjanja i sprječavanja daljnjeg propadanja kamena¹⁷.

¹⁶ Doehne, E., Clifford, A.P., Stone conservation, 2010.

¹⁷ Jessica S. Johnson, Soluble Salts and Deterioration of Archeological Materials, August 1998, Number 6/5, <https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/56540/ConserveOGRAM06-05.pdf> , 16.5.2022.

Slika 2. Destruktivno djelovanje morske vode na kamen (Bizjak, Marinković 2010.)



Izvor: Miona Miliša Jakšić, Siniša Bizjak Destruktivno djelovanje morske vode na kamene artefakte na primjeru konzervacije restauracije mramorne antičke skulpture iz Vranjica (2010.)

Slika 3. Posljedica kristalizacije topljivih soli i smrzavanja vode u kamenu (Bizjak, Marinković 2011.)



Izvor: Bizjak S.,Marinković V., Antički kameni fragmenti iz vranjičkog podmorja i posljedice kristalizacije topljivih soli i smrzavanja vode u kamenu, Diadora 25, 2011.¹⁸

¹⁸ Bizjak S.,Marinković V., Antički kameni fragmenti iz vranjičkog podmorja i posljedice kristalizacije topljivih soli i smrzavanja vode u kamenu, Diadora 25, 2011.

Moment kristalizacije soli iz otopine ovisan je o kemizmu soli, temperaturi otopine i relativnoj vlazi zraka. Kvantitativnim analizama određuje se koncentracija pojedinih soli. Određuje se i isprani ostatak ukupne količine topljivih soli. Dobivene vrijednosti koncentracije aniona (klorida, sulfata i nitrata) svrstavaju se prema Tablici 6. u tri moguće skupine:

- Neškodljiva koncentracija
- Moguća koncentracija
- Škodljiva koncentracija

Tablica 7. Koncentracija škodljivosti soli

ANIONI	NEŠKODLJIVA KONCENTRACIJA (%)	MOGUĆA KONCENTRACIJA (%)	ŠKODLJIVA KONCENTRACIJA (%)
<i>Cl</i> –	< 0,03	0,03 – 0,09	> 0,09
<i>SO₄²⁻</i>	< 0,08	0,08 – 0,24	> 0,24
<i>NO₃</i>	< 0,05	0,05 – 0,15	> 0,15

Izvor: izrada autora prema podacima iz rada Miliša-Jakšić, M., i Bizjak, S. (2010). 'Destruktivno djelovanje morske vode na kamene artefakte na primjeru konzervacije i restauracije mramorne antičke skulpture iz Vranjica', *Tusculum*, 3(1), str. 231-245.

Podaci iz tablice prikazani u postocima pretvaraju se u vrijednosti koje su dobivene na temelju iskustva koje će pokazati radi li se o bezopasnoj količini ili količini koja je štetna za promatrani materijal.

3. METODE DESALINIZACIJE KAMENA

Nakon analize soli i pronalaska ispravnog načina njihova uklanjanja mogu se primijeniti sljedeće metode:

- metoda četkanja
- kemijske metode
- metoda obloge
- metoda kupke

Četkanje predstavlja metodu koja se koristi za odstranjivanje površinske nakupine soli i jedna je od najjeftinijih i najjednostavnijih metoda, međutim to je rješenje nedovoljno za potpuno uklanjanje soli.

Kemijskim metodama neke se štetne soli mogu pretvoriti u teško topljive ili čak netopljive soli koje su nakon te pretvorbe neškodljive za kamen.

Metoda obloge koristi se u slučajevima kada se kamena površina prekriva oblogama od celulozne pulpe koja je namočena destiliranom vodom. Celulozna pulpa se periodično uklanja i po potrebi se postupak ponavlja također ovisno o daljnjoj analizi prisutnosti soli.

Metoda kupke koristi se za desalinizaciju pokretnih kamenih ulomaka s destiliranom ili vodovodnom vodom. Prije procesa desalinizacije kupkom potrebno je izvršiti analizu te dobiti podatak o količini zasićenosti kamena sa soli kako bi se mogao pratiti daljnji postupak desalinizacije. Kameni fragment ili predmet stavlja se u kupku tj. „bazen“ s destiliranom vodom u kojoj ostaje određeno vrijeme. Voda iz „bazena“ mijenja se periodično ovisno o zasićenosti koja se svakodnevno može mjeriti i kontrolirati konduktometrom tj. vodičem za mjerenje električne vodljivosti otopine. Kada parametri i analize pokažu da je sadržaj soli u kamenu ispod kritične razine postupak se završava. Ovaj postupak traje nekoliko mjeseci pa čak od šest mjeseci do godinu dana.¹⁹

3.1. Primjer dosadašnjih vakuum metoda

Vakuuum metoda tj. negativni tlak po definiciji je prostor bez zraka ili u klasičnoj fizici prazan prostor bez bilo kakve materije ili fizikalnih polja. Vakuuum postizemo tako što iz nekog

¹⁹ Donelli, I. & Malinar, H. (2015) Konzervacija i restauracija kamena. Split, Sveučilište u Splitu, Umjetnička akademija.

prostora uklonimo tj. usišemo zrak, dakle prostor vakuumiramo i promijenimo njegov tlak tako da nastane podtlak.²⁰

3.1.1. Primjeri desalinizacije vakuum metodom

Restauratori, znanstvenici i konzervatori osmislili su i razvili uspješne metode desalinizacije kamena kao već spomenuto u prethodnom tekstu. U daljnjem radu biti će isprobana i primijenjena vakuum metoda koja se pokazala učinkovitom s pozitivnim rezultatima na nekoliko primjera. Vakuum tehnologija i povijest njene upotrebe u konzervaciji - restauraciji kamena seže još od sedamdesetih godina 20.st. Izvedeni zahvati konsolidacije kamena pomoću vakuum tehnologije zabilježeni su u Italiji, Njemačkoj, Austriji i Hrvatskoj.²¹

Primjer iz konzervatorsko restauratorske struke vezan uz desalinizacija pomoću vakuuma isprobao je restaurator Erich Pummer i njegov Studio, s obzirom na problem truljenja kamena uzrokovan taloženjem ili kristalizacijom topivih soli isprobana je Vac – metoda koja se pokazala uspješnom.²² Primjer desalinizacije pomoću vakuum metode na stupu u Palača Schönbrunn u Beču od strane Erich Pummer Studia, sjeverni stup umotan je u foliju zatim ispran čistom vodom iz slavine. Vakuum puma je spojena okomito, dijagonalno i vodoravno što omogućuje da se sol usiše sa svih područja stupa. Analize uspješnosti desalinizacije izvršavala se Merckoquantovim test štapićima. Smanjene koncentracije soli i pozitivni rezultati vide se nakon 20 sati ispiranja, Eric Pummer Studio navodi kako se uz vakuum proces dodatno koristi i celulozna pulpa kako bi se izvukle eventualne zaostale soli iz kamena.

²⁰ Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 18. 4. 2023. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63674>>

²¹ A. Jureškin; Analiza konsolidacije kamena ft – ir spektrometrijom, magistarski stručni rad, 2012

²² Erich Pummer Studio, Erich Pummer, Austria, 2016. Vacuum-Circling Process: A Innovative Stone Conservation Method (18.2.2023.)

Slika 4. Stup u Palači Schönbrunn



Izvor: Atelier Pummer, Vacuum Conservation Method (Europa Patent Erich Pummer GmbH no. 1295859 ²³

Nadalje, primjer desalinizacije zidova od opeke, debljine 50 cm koji su bili intenzivno kontaminirani duž cijelog presjeka u samostanu Johannis, Stralsund, Mecklenburg Vorpommern u Njemačkoj. Eric Pummer Studio u svom radu opisuje način brtvljenja zida pomoću plastične folije te način vakuumiranja. Posebna plastična folija omogućuje negativni pritisak, a na stražnjoj strani zida utiskuje se bistra voda u izbušene ventile za ubrizgavanje. Za proces desalinizacije zida trebalo je 6 dana i oko 2500 litara vode nakon kojeg se daje zaključak kako je preduvjet uspjeha metode dobro brtvljenje rubnih zidova od prodora vode.

²³ Atelier Pummer, <https://www.atelier-pummer.com/en/technologies/vacuum-conservation-method/vacuum-conservation-method-subpage/>, 20.2.2023.

Slika 5. Prikaz procesa desalinizacije



Izvor: Atelier Pummer, Vacuum Conservation Method (Europa Patent Erich Pummer GmbH no. 1295859 ²⁴

Sljedeći primjer pronalazimo u radu Jenny Pfeifruck kojoj je u cilju istraživanja bilo usporedba dviju metoda desalinizacije prirodnog kamena. U radu opisuje učinkovitost desalinizacije u postupku podtlaka u usporedbi sa metodom kupke . Dvanaest umjetno soljenih uzoraka ispitana su u 3 serije ispitivanja te su uspoređeni. Prvi način odsoljavanja bio je vakuum proces (slika 6.), drugi način redukcija soli vakuumom uz pauzu nakon 200 litara protoka, te treći način odsoljavanje u vodenoj kupelji (slika 7.). Prema ispitivanju Jenny Pfeifruck zaključuje kako vakuum proces odsoljavanje nudi mogućnost oštećenja strukture osjetljive vrste kamena, te kako može biti učinkovit ukoliko je porni prostor dovoljno umrežen kako bi voda mogla teći kroz pore kamena. Također navodi se kako su obje metode (vakuum i kupka) pokazale jednako dobre rezultate u vidu ispuštanja soli, unatoč tome vakuum proces ima prednost u brzini procesa i vremenu trajanja. Na kraju rada zaključuje kako se vakuum proces kao metoda

²⁴ Atelier Pummer, <https://www.atelier-pummer.com/en/technologies/vacuum-conservation-method/vacuum-conservation-method-subpage/>, 20.2.2023.

odsoljavanja treba više ispitati te kako rezultati i učinkovitost ovisi o vrsti kamena, pornom prostoru te koliko dugo je kameni predmet bio u doticaju sa soli.²⁵

Slika 6. Ispitani uzorci u vakuum procesu (Jenny Pfeifruck, 2006.)



Izvor: Jenny Pfeifruck, Desalination - A comparison of methods for bath / compression and depression with regard to the Austrian lime sandstone, 2006.

Slika 7. Ispitani uzorci u vodenoj kupelji(Jenny Pfeifruck, 2006.)



Izvor: Jenny Pfeifruck, Desalination - A comparison of methods for bath / compression and depression with regard to the Austrian lime sandstone, 2006.

²⁵ Jenny Pfeifruck, Desalination - A comparison of methods for bath / compression and depression with regard to the Austrian lime sandstone, 2006., Njemačka.

3.1.2. Primjeri konsolidacije pomoću vakuum metode

Ispitivanje konsolidacije kamena pomoću vakuuma već se nekoliko godina provodi na Umjetničkoj akademiji u Splitu, na odjelu konzervacije – restauracije kamena. Konsolidacija pomoću vakuum metode primjenjivala se na sljedećim kamenim umjetninama:

- kamena skulptura „Pieta“ s crkve Sv. Križ u Splitu,
- kamena krstionica majstora Trifuna Bokanića iz Starog Grada na otoku Hvaru,
- kameni ulomci na Areni u Puli.

U svome radu autor Donelli zaključuje da se analizom uspješnosti vakuum metode, ovom slučaju konsolidacije na kamenim umjetninama, dolazi do pozitivnih rezultata. Dobri rezultati postignuti su kod vakuumiranja pješčenjaka i poroznih vapnenaca, gdje su se uspjeli zasititi cijeli kameni artefakti sa impregnacijskim sredstvom. Prema Donelliju su rezultati bolji, što je kamen oštećeniji i porozniji.²⁶

Primjer istraživanja koje je usmjereno na vakuum metodu konsolidacije kamena također pronalazimo u radu Ante Jureškina. Jureškin u svom radu obješnjava dva načina vakuum konsolidacije, prvi način vakuumiranja u eksikatoru (slika 8), te drugi vakuumiranje u plastičnoj foliji (slika 9). Obe metode izvršavale su se u vremenskom periodu od 30 minuta do 2 sata. Usporedbom utrošenih količina konsolidanata Jureškin zaključuje kako metoda vakuuma u plastičnoj foliji općenito troši manje konsolidanata u odnosu na metodu u eksikatoru.²⁷

²⁶ Donelli, I. & Malinar, H. (2015) Konzervacija i restauracija kamena. Split, Sveučilište u Splitu, Umjetnička akademija, str. 144. 145.

²⁷ Jureškin, Ante (2012) Analiza konsolidacije kamena FT-IR spektrometrijom, Magistarski stručni rad

Slika 8. Uzorci konsolidirani u eksikatoru (Ante Jureškin, svibanj 2011.)



Izvor: Jureškin, Ante (2012) Analiza konsolidacije kamena FT-IR spektrometrijom, Magistarski rad

Slika 9. Uzorci konsolidirani u plastičnoj foliji (Ante Jureškin, svibanj 2011.)



Izvor: Jureškin, Ante (2012) Analiza konsolidacije kamena FT-IR spektrometrijom, Magistarski rad

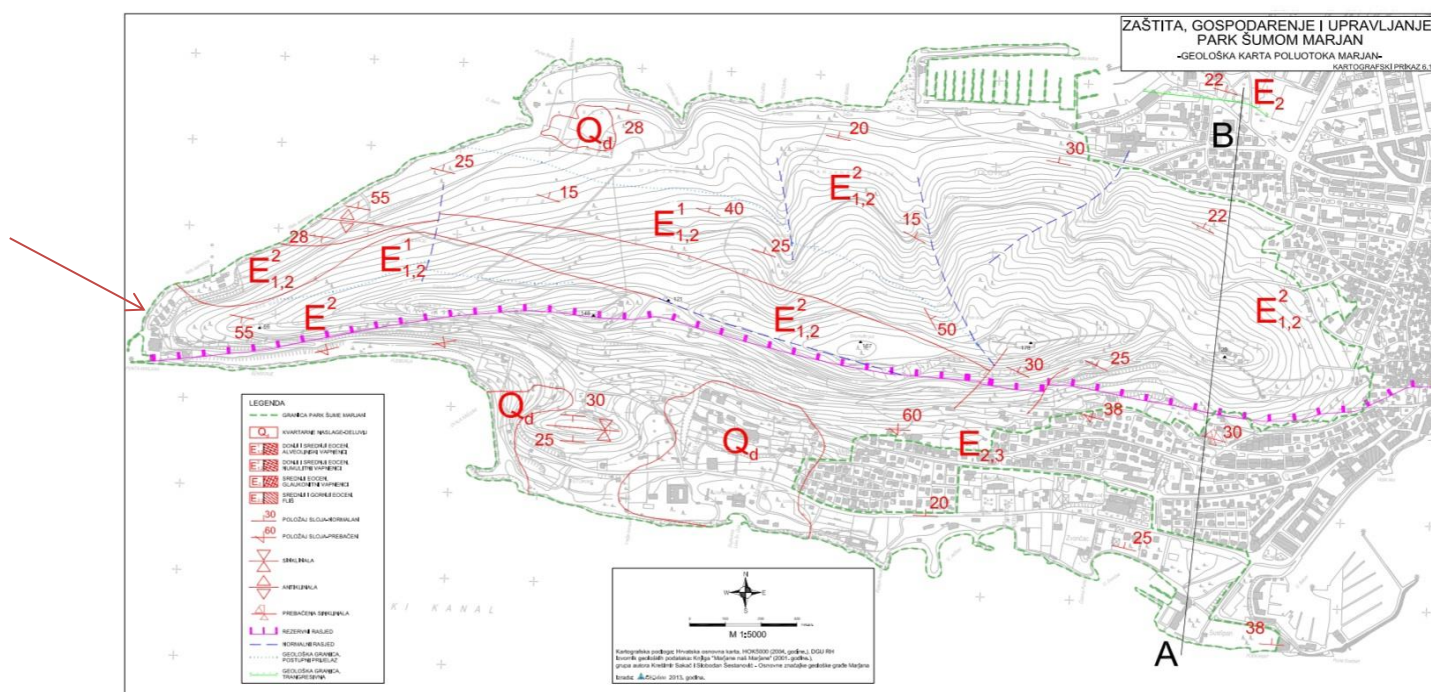
4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada bavili smo se analizom samih primjeraka kamena, desalinizacijom i analizom u vodenoj kupelji, izradom/spajanjem dijelova vakuum pumpe, pripremom kamenog uzorka te samim procesom desalinizacije pomoću vakuuma.

4.1. Kameni uzorci

Na rtu Park Šume Marjan u Splitu, popularno zvanom „punta Jurana“ pored Instituta za oceanografiju i ribarstvo izvađena su dva primjerka kamena težine oko 3 kilograma s morskog dna (lokacija označena strelicom na karti). Prema geološkoj karti lokacije odakle su primjerci uzeti može se zaključiti vrsta vapnenca na kojoj je proces desalinizacije izvršen.

Slika 10. Geološka karta park šume Marjan



Izvor: geološki podatci: Knjiga "Marjane naš Marjane" (2001. godine.), http://drustvomarjan.hr/wp-content/uploads/2017/02/KARTA-6_1.pdf

S obzirom da eocenski sedimenti sudjeluju u građi Jadranskog primorja te da su u donjem eocenu taloženi milolski vapnenci, u srednjem alveolinski, a u srednjem i gornjem numulitski

vapnenci.²⁸ Na karti označeni E²_{1,2} prevladavaju donji i srednji eocen tj. numulitni vapnenci. Oznaka E₂ označava srednji eocen tj. glaukonitni vapnenci, E¹_{1,2} na karti oznaka je za donji i srednji eocen, alveolinski vapnenci.

Slanoća mora u Kaštelanskom zaljevu seže maksimalnu slanoću površinskog sloja u kolovozu te iznosi 38,19 promila (‰). Na lokalitetu sjeverozapadne obale park šume Marjan odakle su kameni primjerci uzeti, najveću slanoću doseže zimi, dok je u ostalim djelovima Kaštelanskog zaljeva razina soli malo niža. Na slanoću vode utječe rijeka Jadro, podmorski i drugi izvori.²⁹ Kameni uzorci prošli su kroz dvije metode desalinizacije, jedna se odnosi na desalinizaciju u vodenoj kupelji, a druga na desalinizaciju vakuum metodom. Jedan kameni primjerak prošao je kroz proces desalinizacije u vodenoj kupelji sa vodovodnom vodom koja se mijenjala svakih 10 dana u kontinuitetu, pa su podaci prikupljeni kroz 50 promatranih dana. Vodovodna voda analizirana je pomoću titracije (Mohrova metoda) kako bi se dobio postotak ispuštenih štetnih soli.³⁰ Drugi kameni primjerak obrađen je metodom desalinizacije vakuumom pomoću vakuum pumpe kroz nekoliko ispiranja.

Na samom početku analiziranja prije početka postupka desalinizacije, kameni primjerak je kod vaganja težio 3,831 grama. S obzirom na činjenicu da su oba kamena primjerka izvađena s dubine od 1,5 metra, bilo je potrebno pretpostaviti okvirnu starost kamena, odnosno vrijeme boravka kamena u moru kako bi se moglo pretpostaviti da je kamen uistinu dobar primjerak za analizu, te da sadrži dovoljnu količinu upijenih morskih soli. Analiza morskih organizama na samoj površini kamena, daje zaključak o vremenskom periodu kamena u morskoj vodi.

²⁸ Padovan B., Grgec D., Toševski A., Osnovno o genzi, sastavu i trošenju eocenskog fliša Hrvatskog obalnog pojasa, Zagreb, 2012.

²⁹ Kaštelanski zaljev, Pomorska enciklopedija I. izdanje, <https://pomorska.lzmk.hr> (pristupljeno 24.5.2023.)

³⁰ Prkić, A., Vježbe iz Analitičke kemije, Split, 2014.

Slika 11. Težina kamenog primjerka na početku analize



Izvor: autorska fotografija

4.2. Analiza morskih organizama na kamenu

Procjena starosti kamena određena je pomoću analize Mione Miliše Jakšić i Siniše Bizjaka koji su već prethodno ustanovili vremenski period koji je potreban da bi se morski organizmi uhvatili na kamenu površinu. Prvi od analiziranih morskih organizama je prstac koji predstavlja endolitnu školjku iz obitelji *Mitildae* koja se nastanjuje unutar vapnenačkih stijena. Ličinke prstaca nastanjuju vapnenačke stijene nakon 5 do 10 godina boravka u moru. Tada školjka prodire dublje u kamen rastapajući ga sa kiselinom iz žlijezda sa svoje ljuštore. U radu Mione Miliše Jakšić i Siniše Bizjaka, autori su došli do spoznaje kako je na području lučice Split nakon 35 godina pronađen prstac dužine 78 mm.³¹ Istraživanje je također provedeno i na području Zente nakon 10 godina, ali nije pronađen nijedan primjerak prstaca. Zaključak istraživanja daje podatak da je potrebno još 25 godina da se razvije do veličine 78 mm. Dužina

³¹ Miona Miliša Jakšić, Siniša Bizjak Destrktivno djelovanje morske vode na kamene artefakte na primjeru konzervacije restauracije mramorne antičke skulpture iz Vranjica (2010.)

od 5 do 6 cm postiže za 15 do 20 godina, odnosno 12 cm za 80 godina. Ovo istraživanje daje uvid u brzinu razvoja morskih organizama i pomaže u gruboj odredbi najkraćega vremena potrebnoga da se vrste, koje su pronađene na ulomcima, razvijaju.³²

Ovo istraživanje pripomoglo je okvirnoj odredbi te je dalo uvid o brzini razvoja morskih organizama na kamenim primjerima te se može zaključiti da su kameni primjerci na području instituta park šume Marjan u moru boravili minimalno 10 godina. Na Slici 11. i 12. vidljiv je prikaz morskih organizama sa promatranog kamenog primjerka. Valja napomenuti kako morski organizmi prije desalinizacije nisu bili mehanički očišćeni.

Slika 11. Prikaz morskih organizama na kamenom primjerku



Izvor: autorska fotografija

³² Miona Miliša Jakšić, Siniša Bizjak Destrktivno djelovanje morske vode na kamene artefakte na primjeru konzervacije restauracije mramorne antičke skulpture iz Vranjica (2010.), (strana 234.,235.)

Slika 12. Prikaz bušotine prstaca



Izvor: autorska fotografija

4.3. Mjerenje vodoupojnosti

Vodoupojnost je sposobnost kamena da pod određenim uvjetima, u izravnom dodiru s vodom, primi u svoju unutrašnjost neku količinu vode te je zadrži. Za mjerenje vodoupojnosti korišten je Karstenov cilindar. Stakleni graduirani Karstenov cilindar pričvrsti se brtvilom na kamen i u njega se ulije voda do početne oznake. Cilindar je graduiran oznakom za mililitre, a štopericom se mjeri vrijeme upijanja vode i bilježi potrošnja u mililitrima. Mjerenja se izvode u vremenskim intervalima od 5, 10, 15, 20, 30 i 60 minuta. Dobiveni se rezultat bilježi kao brzina upijanja vode, odnosno koliko je mililitara vode upijeno u minuti (ml/min). Koeficijent upijanja vode računa se prema sljedećem izrazu:³³

$$A = \frac{m H_2O}{S \cdot \sqrt{t}}$$

- A – koeficijent upijanja vode, $kg\ m^{-2}h^{-0,5}$
- m_{H_2O} – količina (masa) upijene vode, kg
- S – površina kamena u kontaktu s vodom, m^2
- t – vremenski interval mjerenja, h

³³ G. Remy 1978.

Mjerenje vodoupojnosti izvelo se u šest vremenskih intervala, pa se nakon 5 minuta dobio rezultat od 0,5 ml. Daljnji proces mjerenja vodoupojnosti po intervalima prikazan je u Grafikonu 1.

Slika 13. Karstenov cilindar



Izvor: autorska fotografija

Slika 14. Karstenov cilindar



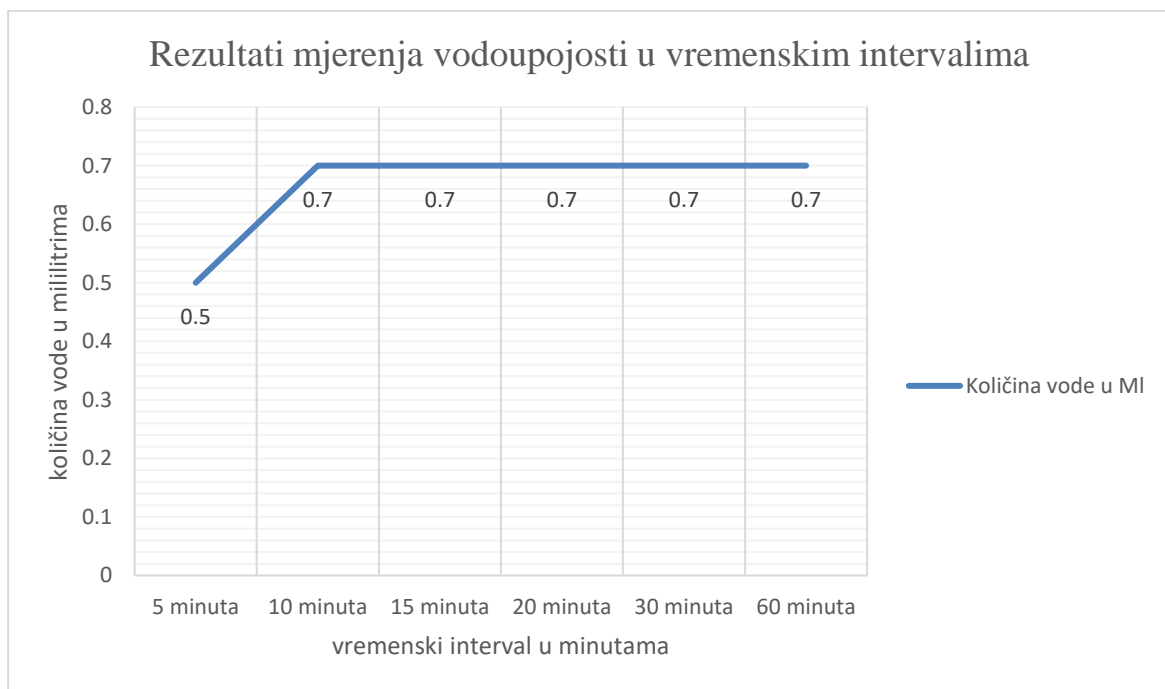
Izvor: autorska fotografija

Slika 15. Otisak mjerenja vodoupojnosti kamena pomoću karstenovog cilindra



Izvor: autorska fotografija

Graf 1. Grafički prikaz rezultata mjerenja vodoupojnosti Karstenovim cilindrom



Izvor: izradila autorica

Iz Grafikona 1. vidljivo je da je vodoupojnost ostala nepromijenjena već nakon drugog intervala, gdje je u desetoj minuti dosegla razinu od 0,7 ml/min i na istoj razini ostala sve do zadnje minute promatranja.

5. PROCES DESALINIZACIJE U VODENOJ KUPELJI

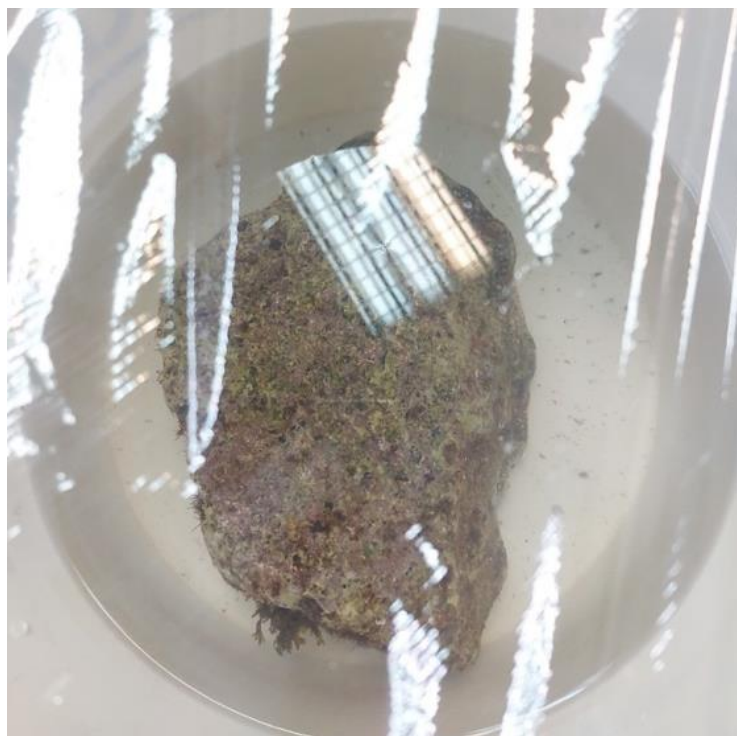
Postupak desalinizacije u vodenoj kupelji odabran je jer se najčešće koristi u slučajevima kada je riječ o pokretnim kamenim predmetima. Promatrani predmet u ovom slučaju odnosi se na kamen vapnenac koji je uronjen u bazen sa vodovodnom vodom. Prije odabira vode koja će se koristiti trebalo je uzeti u obzir da voda iz vodovodne mreže mora biti nekorozivna odnosno da vrijednost korozivnosti mora biti manja od 0.2.³⁴ Pomoću koeficijenta korozivnosti odlučeno je da će se vodovodna voda koristiti jer je riječ o podneblju sa krškim vodama koje imaju prihvatljivi koeficijent korozivnosti.³⁵

Kamen težine 3,831 grama uronjen je u „bazen“ u koji je uliveno 4,5 litara vodovodne vode. Bazen, točnije kanta zatvorena je sa prozirnom prijanjajućom folijom kako ne bih došlo do isparavanja vode. Voda iz „bazena“ mijenjala se periodično svako 10 dana te se prije svake promjene vode uzeo uzorak od oko 30 mililitara kako bih se napravila analiza ispuštenih soli iz kamena. Dosadašnja istraživanja desalinizacije u vodenoj kupelji na kamenu vapnencu inače traje oko 6 mjeseci, a u ovom istraživanju kamen je kroz periodično mijenjanje vode u vodenoj kupelji prolazio proces desalinizacije u periodu malo više od 2 mjeseca. Usporedba metoda uspješno je obavljena i nakon 2 mjeseca procesa jer je za ovakav tip istraživanja dovoljno prikupiti okvirne podatke.

³⁴ Donelli I. & Štambuk – Giljanović, N. (2004) Uporaba vodovodne vode za desalinizaciju kamenih spomenika. *Godišnjak za zaštitu spomenika kulture*, 28, 137 – 144.

³⁵ Donelli, I. & Malinar, H. (2015) Konzervacija i restauracija kamena. Split, Sveučilište u Splitu, Umjetnička akademija, str. 135, 136.

Slika 16. Kameni primjerak u vodenoj kupelji



Izvor: autorska fotografija

5.1. Određivanje klorida

Da bi se dokazali kloridni ioni u uzorku vode potrebno je koristiti Mohrovu metodu koja predstavlja varijantu argentometrije. Metoda je osmišljena 1856. godine od strane njemačkog kemičara Karl Friedrich Mohr – a, a zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti i dalje se koristi.³⁶

Za korištenje Mohrove metode potrebne su sljedeće kemikalije (slika 18.):

- otopina srebrovog nitrata AgNO_3
- indikator K_2CrO_4
- otopina natrijevog hidroksida NaOH

Temeljem materijala koje je ustupio doc. dr. sc. Ivica Ljubenković razrađen je cjeloviti postupak analize:

1. U 50 ml uzorka doda se 1 ml indikatora K_2CrO_4 i titrira se s 0,02 M otopinom AgNO_3 do slabo crvene boje. Paralelno se radi slijepa proba s destiliranom vodom.

³⁶ Mohrova metoda, Eugene Taylor, 13. kolovoza 2021

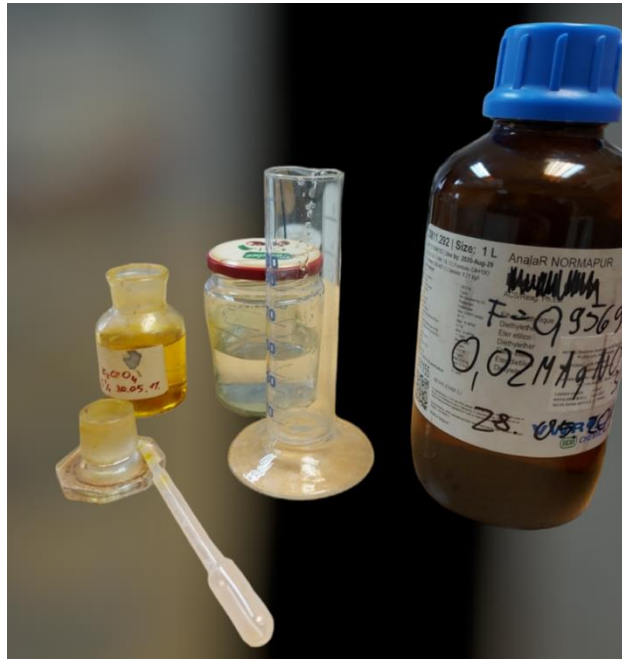
2. Otopina AgNO_3 0,02M: Otopiti 3,3974 grama AgNO_3 (prethodno sušen 1 sat kod 105°C u odmjerne tikvici od 1000 ml. Otopinu čuvati u tamnoj boci.
3. Otopina 0,02 M NaCl : Otopiti 1,1688 g NaCl (sušen kod 1050°C) u destiliranoj vodi u odmjerne tikvici od 1000 ml i nadopuniti vodom do oznake.
4. Indikator K_2CrO_4 : Otopiti 50 g K_2CrO_4 u malo destilirane vode, dodati malo otopine AgNO_3 da nestane crveni precipitat. Nakon 2 dana filtrirati i dopuniti filtrat s destiliranom vodom do 1 litre.
5. Određivanje faktora 0,02 otopine AgNO_3 : Pipetirati 10 ml otopine NaCl i razrijediti s vodom do volumena 100 ml. Titirati s 0,02M otopinom AgNO_3 uz dodatak 1 ml indikator otopine K_2CrO_4 .

Slika 17. Uzorak za analizu



Izvor: autorska fotografija

Slika 18. Indikator i srebrov nitrat



Izvor: autorska fotografija

Račun:

$$\text{mgCl} - / \text{L} = \frac{(A-B) \times N \times f \times 35,45}{\text{ml (uzorka)}} \times 1000$$

- A= ml AgNO₃ za titraciju uzorka
- B= ml AgNO₃ za titraciju slijepe probe
- N= normalitet AgNO₃
- F= faktor AgNO₃

Formula:

$$\text{MgCl}/\text{L} = \frac{(\text{utoršak} - 0,25) \times 829,53}{30} = \text{mg/l}$$

$$\frac{\frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \text{l vode}}{\text{gram uzorka}} = \%$$

5.2. Rezultati vodene kupke

Analizom promatranih uzoraka tijekom 50 dana dobiveni su rezultati prikazani u Tablici 8.:

Tablica 8. Rezultati analize titracije

UZORAK	VRIJEME TRAJANJA PROCESA	REZULTAT (%)
uzorak 1	10 dana	490,80 mg/L , 0,192%
uzorak 2	10 dana	518,45 mg/L , 0,20%
uzorak 3	10 dana	34,56 mg/L , 0,013%
uzorak 4	10 dana	34,56 mg/L , 0,013%
uzorak 5	10 dana	34,56 mg/L , 0,013%

Izvor: izradila autorica

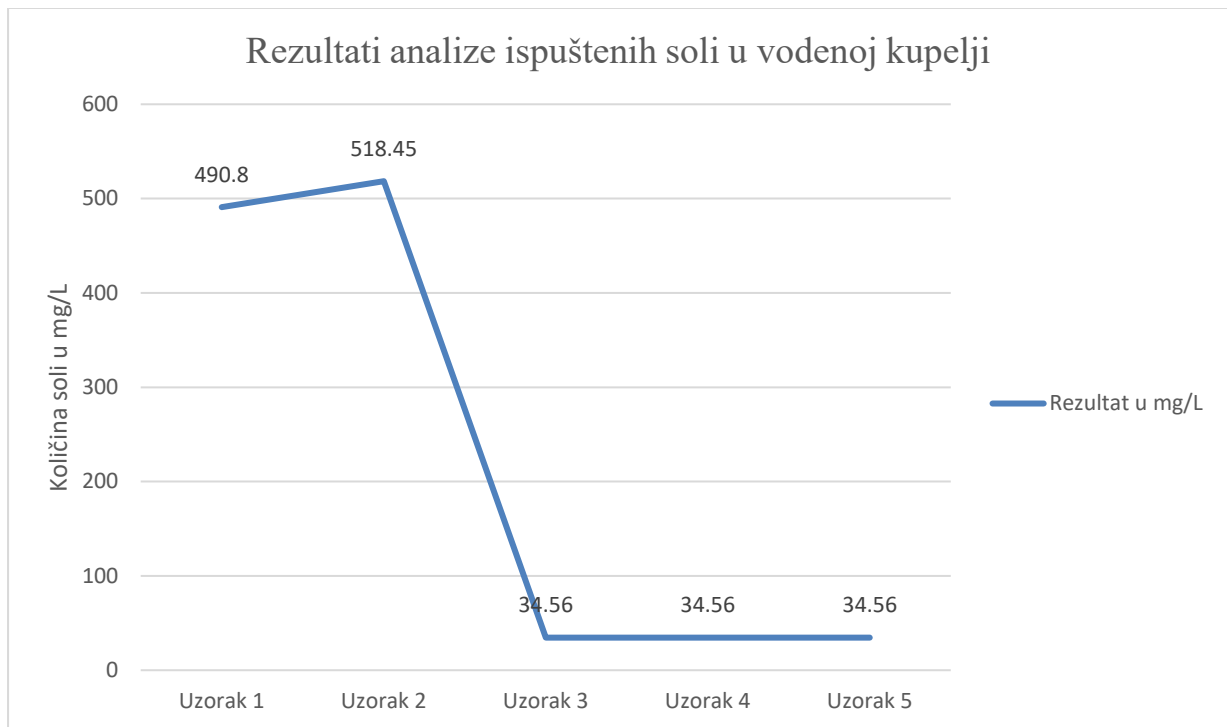
Pomoću dobivenih rezultata titracije, odnosno postotaka zasićenosti vode solju da se zaključiti kako kameni uzorak težine 4,5 kg u vremenskom periodu od prvih 10 dana daje rezultat od 0,192% zasićenosti kloridima. Postotak od 0,192% prema tablici o štetnim solima spada u škodljive koncentracije. Nakon analize kameni uzorak se stavlja u promijenjenu vodu te se stavlja u proces desalinizacije sljedećih 10 dana nakon kojih se analizom dobije nešto veći postotak ispuštenih soli. Kameni uzorak je nakon 30 dana potapanja u vodovodnoj vodi i u procesu desalinizacije došao do neškodljive koncentracije, koja se dokazala i sljedeća dva ciklusa analize i promjene uzoraka vode.

Tablica 9. Koncentracija škodljivosti soli

ANIONI	NEŠKODLJIVA KONCENTRACIJA (%)	MOGUĆE ŠKODLJIVA KONCENTRACIJA (%)	ŠKODLJIVA KONCENTRACIJA (%)
<i>Cl</i> –	< 0,03	0,03 – 0,09	> 0,09
<i>SO₄²⁻</i>	< 0,08	0,08 – 0,24	> 0,24
<i>NO₃</i>	< 0,05	0,05 – 0,15	> 0,15

Izvor: Izradila autorica

Graf 2. Grafički prikaz rezultata analize ispuštenih soli u vodenj kupelji



Izvor: izradila autorica

6. VAKUUM METODA

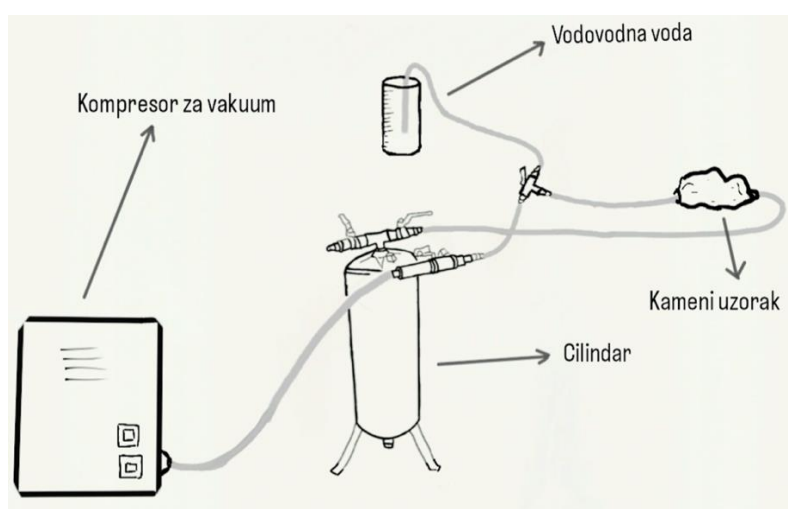
Vakuum metoda tj. negativni tlak po definiciji je prostor bez zraka ili u fizici prazan prostor bez bilo kakve materije ili fizikalnih polja. Vakuum postizemo tako što iz nekog prostora uklonimo tj. usišemo zrak, dakle prostor vakuumiramo i promijenimo njegov tlak tako da nastane podtlak. U nastavku eksperimentalnog dijela rada bavili smo se izradom/spajanjem dijelova vakuum pumpe, pripremom kamenog primjerka te samim procesom desalinizacije. Navedeni su, te objašnjeni dijelovi pumpe te izrađena shema samog procesa.

6.1. Dijelovi vakuum sustava za konsolidaciju - desalinizaciju

Izrađena i spojena vakuum pumpa u radionici Odsjeka za konzervaciju i restauraciju Umjetničke akademije Sveučilišta u Splitu sastavljena je od sljedećih dijelova:

- folija sa dva priključena crijeva – predmet obložen u dobro zabrtvljenu foliju priključen je na dvije cijevi koje omogućavaju s jedne strane dovod vodovodne vode, te druge koja omogućuje stvaranje vakuuma
- cilindar za vakuumiranje – cilindar u kojem se taloži višak tekućine (u ovom slučaju vode)
- vakuum pumpa - za stvaranje vakuuma odnosno podtlaka.
- vakuummetar – manometar ili tlakomjer, služi za mjerenje niskih ili vrlo niskih tlakova. Nije izložen atmosferskom zraku nego tlaku u posudi (foliji) u kojoj se određuje vakuum.
- spremnik s vodovodnom vodom.

Slika 19. Shema procesa vakuum metode



Izvor: izradila autorica

7. DESALINIZACIJA VAKUUM METODOM

Vakuum proces izveli smo na kamenom uzorku koji je težine 2500 grama (2,5kg).

Slika 20. Težina kamenog uzorka za vakuum metodu



Izvor: autorska fotografija

Prije početka vakuum metode kamen prikazan na slici 20 je umotan u polipropilenski flis ili geotekstil (Slika 21.) koji predstavlja lagan materijal koji izvrsno apsorbira tekućine kako bi voda koja prolazi kroz vakuum cijev bila u konstantnom doticaju sa kamenom. Nakon toga uslijedilo je stavljanje kamena u plastičnu foliju koja je sa svih strana bila dobro zabrtvljena kako ne bih došlo do puštanja ikakvog zraka dok traje vakuumiranje. Za brtvljenje plastične folije korišten je teka strip tj. plastična samoljepljiva traka koja dobro pirjanja za čiste i suhe površine.

Slika 21. Kameni primjerak umotan u polipropilenski flis



Izvor: autorska fotografija

Nadalje, bilo je potrebno spojiti cijevi i dijelove vakuum pumpe. Folija u kojoj se nalazi kamen ima spojeve za dva crijeva i prikazana je na slici 22. Jedno crijevo spojeno je na vakuum pumpu i omogućava vakuumiranje, tj. usisavanje zraka, a drugo služi za dovod vodovodne vode.

Slika 22. Kameni primjerak u plastičnoj foliji s dva crijeva



Izvor: autorska fotografija

Nakon početnog vakuuma predmet se ostavlja u stanje mirovanja pri čemu se na tlakomjeru (vakuummetru) promatra promjena tlaka prikazana na slici 23. Postignuti podtlak promatra se i mjeri na tlakomjeru koji pokazuje podtlak od -1 atmosfere. Zatim se zatvara ventil na vakuum pumpi (kompresoru) te se otvara ventil na spremniku u kojem se nalazi vodovodna voda. Voda pod podtlakom ulazi u cilindar tj. U plastičnu foliju i kameni predmet.

Slika 23. Vakuummetar



Izvor: autorska fotografija

Slika 24. Prikaz kamenog primjerka u procesu vakuumiranja

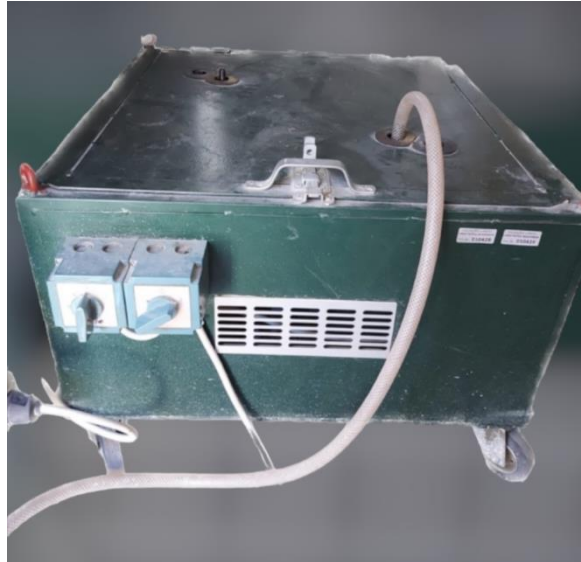


Izvor: autorska fotografija

Količina korištene vode jednaka je onoj koja se koristila u procesu desalinizacije kamena u kupki (4,5 litara). Protok vode u količini od 4,5 litara kroz uzorak u plastičnoj foliji pod vakuumom trajao je 10 minuta. Količina vode koja protječe kroz vakuum pumpu sakuplja se u cilindar kako bi se uzeo uzorak od 30 mililitara za analizu štetnih ispuštenih soli. Isti postupak

ponovio se šest puta u istom danu tj., u vremensko periodu od 60 minuta (jedan sat) Količina utrošene vodovodne vode za vakuum desalinizaciju iznosi 27 litara.

Slika 25. Kompresor za vakuum odnosno vakuum pumpa



Izvor: autorska fotografija

Slika 26. Posuda sa vodovodnom vodom



Izvor: autorska fotografija

7.1 Rezultati vakuum metode

Analizom uzoraka iz svakog vakuum procesa koji je trajao 10 minuta, prikazani su rezultati u tablici 10.

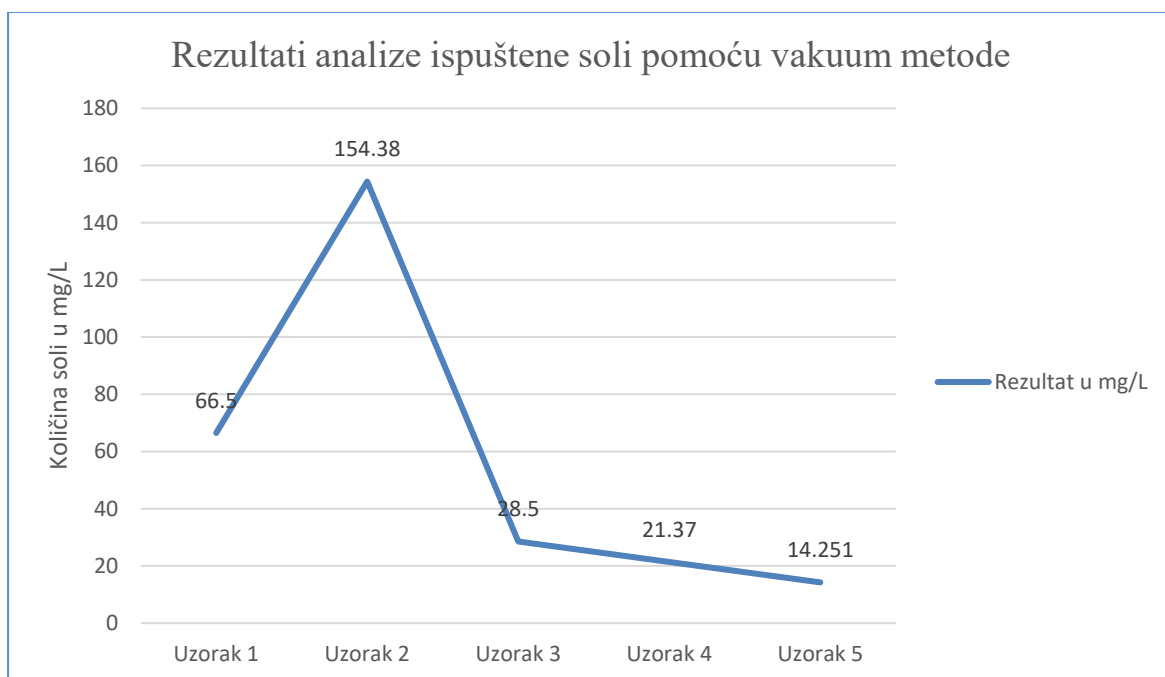
Tablica 10. Rezultati analize vakuum metode

UZORAK	VRIJEME TRAJANJA PROCESA	REZULTAT (%)
uzorak 1	10 minuta	66,50 mg/L , 0,039%
uzorak 2	10 minuta	154,38 mg/L , 0,09%
uzorak 3	10 minuta	28,5 mg/L , 0,017 %
uzorak 4	10 minuta	21,37 mg/L , 0,0120 %
uzorak 5	10 minuta	14,251 mg/L , 0,0085%

Izvor: izrada autorice

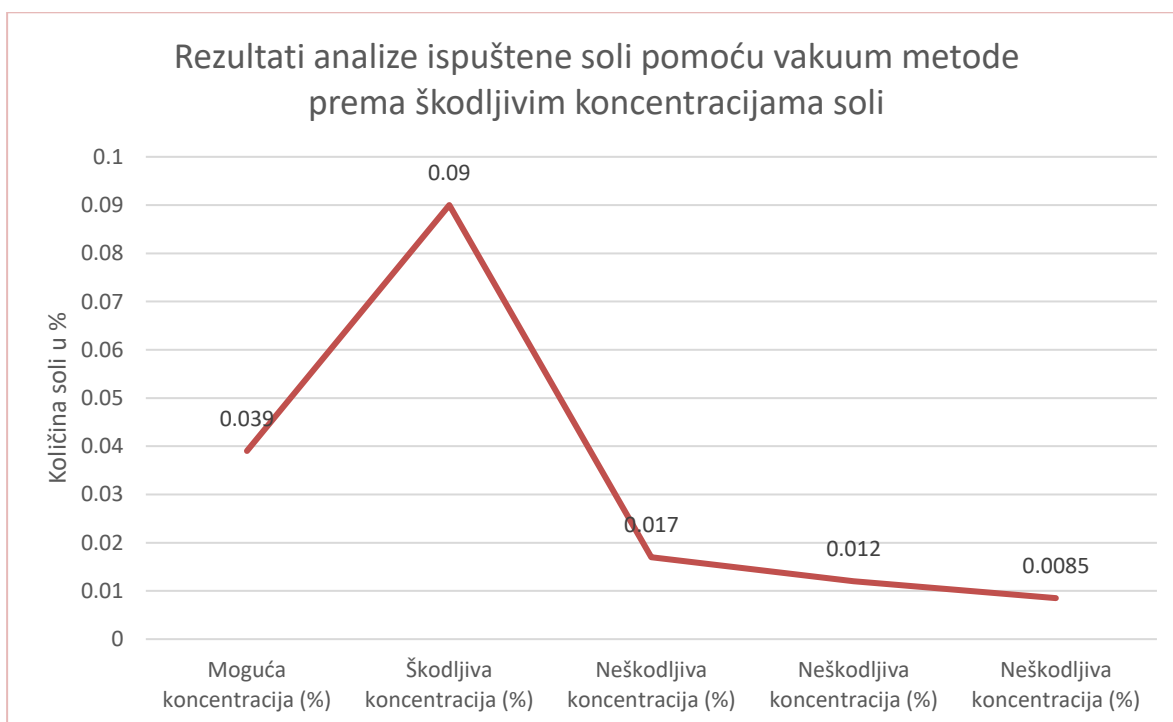
Uzorak 1 analizom titracije daje rezultat od 0,039% prema tablici štetnosti tj škodljivosti soli taj postotak spada u kategoriju moguće škodljivih. Uzorak 2 u sljedećih 10 minuta ispiranja u vakuumu ima nešto veći postotak štetnih soli te spada u kategoriju škodljivih koncentracija 0,09%. U svakom sljedećem ispiranju, analizom uzoraka vode rezultat pokazuje neškodljivu koncentraciju. Kameni predmet je u trajanju od 20 minuta i 9 litara vode gledano prema analizama svrstan u neškodljivu kategoriju.

Graf 3. Prikaz rezultata analize ispuštenih soli pomoću vakuum metode



Izvor: izradila autorica

Graf 4. Rezultati analize ispuštene soli pomoću vakuum metode prema škodljivim koncentracijama soli

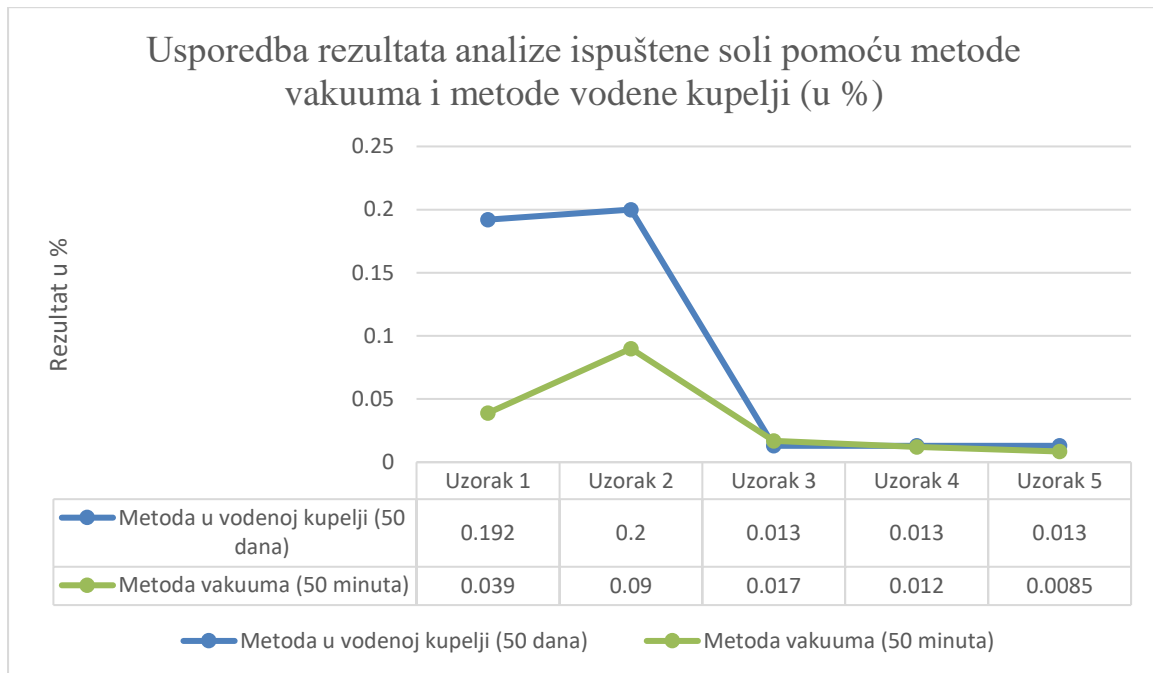


Izvor: izradila autorica prema podacima iz Tablice 9.

8. USPOREDBA METODA

Usporedbom metoda desalinizacije u vodenoj kupelji i desalinizacije pomoću vakuuma može se zaključiti i uočiti efikasnost metoda. Obzirom da se radi o dva kamena primjerka koji su uzeti kao pokusni predmeti za koje smo imali relativno jednaku zasićenost morskih soli i približno o jednaku dataciju koliko su kameni predmeti bili u doticaju sa morskom vodom, dobiveni rezultati su dovoljni i prihvatljivi kako bih se moglo doći do krajnjeg zaključka. Vakuum metoda pokazala je rezultate jednako kvalitetne kao i metoda u vodenoj kupelji. Veliku prednost koju pruža vakuum može se uočiti u vremenu trajanja samih procesa. Desalinizacija u vodenoj kupelji trajala je 50 dana dok je ukupan vakuum proces trajao oko 1 sat. Može se navesti i ekonomska isplativost metode te prednost u vidu izbjegavanja stvaranja mikroorganizama u desalinizaciji koja se odnosi na kupku obzirom na to da kameni predmet/uzorak stoji po nekoliko mjeseci u konstantnom doticaju s vodom, što u nekim slučajevima dovodi do stvaranja novih mikroorganizama i neugodnih mirisa. Mogući nedostatak i negativna posljedica koja može usljediti u procesu vakuuma je ta da može doći do oštećenja kamena ukoliko se radi o predmetu koji ima krhku strukturu i koji je u lošem stanju. U ovom istraživanju iako se ne radi o dva masom identična kamena primjerka, najbitnije za ovu analizu je da su oba kamena primjerka na početku pokazala škodljivu koncentraciju soli koja je došla do postotka ne škodljive koncentracije nakon provedenih različitih metoda desalinizacije što se može i grafički prikazati (graf 5).

Graf 5. Usporedba rezultata analize ispuštene soli pomoću metode vakuuma i metode vodene kupelji



Izvor: izrada autorice

9. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja je usporedba dvaju metoda desalinizacije kamena. Metode uranjanja u vodenoj kupelji (kupki) i eksperimentalna metoda desalinizacije uz pomoć vakuuma. Ideja i cilj ovog rada jest doprinijeti većoj razini konzervatorske restauratorske struke. Restauracija i konzervacija kamenih spomenika i objekata često uključuje i desalinizaciju uz utvrđivanje uzroka propadanja, da bi se ponudili optimalni načini njihove zaštite u cilju produljenja vijeka trajanja umjetnine. Desalinizacija pomoću kupke s vodovodnom vodom u konzervaciji restauraciji kamena opće je poznata, koliko je djelotvorna i kakve rezultate možemo očekivati. S druge strane metoda desalinizacije pomoću vakuuma još uvijek je u procesu istraživanja učinkovitosti. U restauratorsko-konzervatorskim zahvatima na kamenim objektima u većini slučajeva je riječ o kamenu koji je porozan, pun mikro i makro šupljina. Desalinizacija takvih uzoraka uz pomoć vakuum metode je efikasna i prihvatljiva. S obzirom na sve dobivene rezultate vakuum metodu treba uzeti u obzir i još pobliže analizirati i isprobati na više vrsta kamena. Metoda je uspješno izvršena i opravdala je sva očekivanja u ovoj vrsti analize.

POPIS LITERATURE

1. I. Donelli, H. Malinar; Konzervacija i restauracija kamena
2. A. Jureškin; Analiza konsolidacije kamena ft – ir spektrometrijom, magistarski stručni rad, 2012.
3. Vacuum Conservation Method, Europa Patent Erich Pummer
<https://www.atelier-pummer.com/en/technologies/vacuum-conservation-method/vacuum-conservation-method-subpage/>
4. JOHNSON, Jessisa S., "Soluble Salts And Deterioration Of Archeological Materials", br. 6/5, kolovoz 1998.
5. Malinar, H., Vlaga u povijesnim građevinama, Zagreb, 2003.,
6. Grbec, B., Bajić, A. and ViLab team (2010). Virtual laboratory. Institute of Oceanography and Fisheries, Split.
7. Pletikosić, L. (2007) 'Primjena kamena u graditeljstvu', diplomski rad, Građevinski fakultet, Za Crnković. B., Šarić Lj., Građenje prirodnim kamenom, Zagreb, 1992. Zagreb.
8. Enciklopedija.hr, <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63876> , 22.1.2023.
9. Jessica S. Johnson, Soluble Salts and Deterioration of Archeological Materials, August 1998, Number 6/5, <https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/56540/ConserveOGRAM06-05.pdf> , 16.5.2022.
10. Ilić, N., Mineralni sastav, gustoća, prostorna masa, poroznost i upijanje vode bazalta s lokaliteta vratnik, Završni rad, Zagreb, 2022.
11. Doehne, E., Clifford, A.P., Stone conservation, 2010.
12. Jenny Pfeifruck, Desalination - A comparison of methods for bath / compression and depression with regard to the Austrian lime sandstone, 2006., Njemačka.
13. Donelli I. & Štambuk – Giljanović, N. (2004) Uporaba vodovodne vode za desalinizaciju kamenih spomenika. *Godišnjak za zaštitu spomenika kulture*, 28, 137 – 144.

14. Tomašić, I. & Ženko, T. Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena, Vol.5, Zagreb, 1993. Str. 165-172
15. Miona Miliša Jakšić, Siniša Bizjak Destruktivno djelovanje morske vode na kamene artefakte na primjeru konzervacije restauracije mramorne antičke skulpture iz Vranjica (2010.)
16. Mohrova metoda, Eugene Taylor, 13.kolovoza 2021
17. Kaštelanski zaljev, Pomorska enciklopedija I. izdanje, <https://pomorska.lzmk.hr> (pristupljeno 24.5.2023.)
18. Padovan Božo, Grgec Damir, Toševski Aleksandar, Osnovno o genzi, sastavu i trošenju eocenskog fliša Hrvatskog obalnog pojasa, Zagreb, 2012.

POPIS PRILOGA

Slike

Slika 1. Ovisnost apsolutne i relativne poroznosti o prostornoj masi (relativna poroznost određena je pod atmosferskim tlakom)

Slika 2. Destruktivno djelovanje morske vode na kamen (Bizjak, Marinković 2010.)

Slika 3. Posljedica kristalizacije topljivih soli i smrzavanja vode u kamenu (Bizjak Marinković 2011.)

Slika 4. Stup u Palači Schönbrunn (Erich Pummer Studio 2016.)

Slika 5. Prikaz procesa desalinizacije (Erich Pummer Studio, 2016.)

Slika 6. Ispitani uzorci u vakuum procesu (Jenny Pfeifruck, 2006.)

Slika 7. Ispitani uzorci u vodenoj kupelji (Jenny Pfeifruck, 2006.)

Slika 8. Uzorci konsolidirani u eksikatoru (Ante Jureškin, svibanj 2011.)

Slika 9. Uzorci konsolidirani u plastičnoj foliji (Ante Jureškin, svibanj 2011.)

Slika 10. Geološka karta park šume Marjan

Slika 11. Težina kamenog primjerka na početku analize

Slika 12. Prikaz morskih organizama na kamenom primjerku

Slika 13. Prikaz bušotine prstaca

Slika 14. Karstenov cilindar

Slika 15. Karstenov cilindar

Slika 16. Otisak mjerenja vodoupojnosti kamena pomoću karstenovog cilindra

Slika 17. Kameni primjerak u vodenoj kupelji

Slika 18. Uzorak za analizu

Slika 19. Indikator i srebrov nitrat

Slika 20. Shema procesa vakuum metode

Slika 21. Težina kamenog primjera za vakuum metodu

Slika 22. Kameni primjerak umotan u polipropilenski flis

Slika 23. Kameni primjerak u plastičnoj foliji s dva crijeva

Slika 24. Vakuummetar

Slika 25. Prikaz kamenog primjerka u procesu vakuumiranja

Slika 26. Kompresor za vakuum

Slika 27. Posuda sa vodovodnom vodom

Tablice

Tablica 1. Kategorizacija kamena prema poroznosti

Tablica 2. Kategorizacija kamena prema upijanju vode

Tablica 3. Vrste vapnenca

Tablica 4. Podjela vapnenaca prema upijanju vode u % mase

Tablica 5. Podjela vapnenaca prema poroznosti

Tablica 6. Kemijski sastav morske soli u Jadranu

Tablica 7. Koncentracija škodljivosti soli

Tablica 8. Rezultati analize titracije

Tablica 9. Koncentracija škodljivosti soli (ponovljena)

Tablica 10. Rezultati analize vakuum metode

Grafovi

Graf 1. Prikaz rezultata mjerenja vodoupojnosti Karstenovim cilindrom

Graf 2. Prikaz rezultata analize ispuštenih soli u vodenoj kupelji

Graf 3. Prikaz rezultata analize ispuštenih soli pomoću vakuum metode

Graf 4. Rezultati analize ispuštene soli pomoću vakuum metode prema škodljivim koncentracijama soli

Graf 5. Usporedba rezultata analize ispuštene soli pomoću metode vakuuma i metode vodene kupelje