

Ispitivanje otpornosti litotamnijskog vapnenca i travertina na atmosferske uvjete

Meklav, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:254305>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Marija Meklav

**ISPITIVANJE OTPORNOSTI
LITOTAMNIJSKOG VAPNENCA I
TRAVERTINA NA ATMOSFERSKE
UVJETE**

Završni rad

Zagreb 2023.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Biology

Marija Meklav

**Testing the resilience of Lithothamnium
limestone and travertine to atmospheric
conditions**

Bachelor thesis

Zagreb, 2023.

Ovaj završni rad je izrađen u sklopu studijskog programa Znanosti o okolišu, na Geološko-paleontološkom zavodu, Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Karmen Fio Firi.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Biološki odsjek

Završni rad

Ispitivanje otpornosti litotamnijskog vapnenca i travertina na atmosferske uvjete

Marija Meklav

Rooseveltov trg 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Za potrebe ovog rada, prikupljeni su uzorci litavca i litotamnijskog vapnenca iz napuštenog kamenoloma Bizek, koji su kroz povijest bili korišteni u izgradnji građevina i spomenika na području grada Zagreba. Uz to je prikupljen uzorak travertina tipa San Pietro Romano classico, dobiven od kamenoklesara, koji je odabran radi njegove uloge u restauraciji Zagrebačke katedrale. Ispitivanje litavca, litotamnijskog vapnenca i travertina na atmosferilije uključivalo je četiri vrste testiranja; ispitivanje otpornosti na djelovanje mraza, ispitivanje otpornosti na kristalizaciju soli, ispitivanje otpornosti upotrebom natrijevog sulfata i ispitivanje otpornosti na kisele kiše koje je rađeno po prilagođenom *Slake durability test*-u. Travertin je pokazao najbolje rezultate od sve tri vrste vapnenca, dok su se litotamijski vapnenac i litavac u većini ispitivanja pokazali nepostojani. Ispitivanja su provedena na Institutu građevinarstva Hrvatske (IGH) i prate službene norme za ispitivanje prirodnog kamena. Uspoređujući rezultate s relevantnom literaturom, proizašli zaključak je da ispitivanja arhitektonsko-građevnog kamena nisu dovoljno sveobuhvatna te da ne mogu uvijek precizno i dugoročno odrediti otpornost kamena na utjecaj atmosferilija.

Ključne riječi: litotamijski vapnenac, litavac, travertin, baština, kisele kiše, utjecaj atmosferilija

Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici.

Mentor: doc. dr. sc. Karmen Fio Firi

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Biology

Bachelor thesis

Testing the resilience of Lithothamnium limestone and travertine to atmospheric conditions

Marija Meklav

Rooseveltovej trg 6, 10000 Zagreb, Croatia

For the purposes of this paper, samples of litavac and lithothamnium limestone were collected from the abandoned Bizek quarry, which was, throughout history, relevant for stone excavations used in the City of Zagreb. Travertine of the San Pietro Romano classico type was collected from a stone mason, and chosen due to its role in the restoration of the Zagreb Cathedral. The weathering testing of litavac, lithothamnium limestone and travertine included four types of tests; test of resistance to frost, test of resistance to salt crystallization, test of resistance using sodium sulfate and test of resistance to acid rains, which was done according to the adjusted Slake durability test. Travertine showed the best results out of all three types of limestone, while lithothamnium limestone and litavac proved to be unstable in most tests. The tests were carried out at the Croatian Institute of Civil Engineering (IGH), following the official standards for testing natural stone. Comparing the results with the relevant literature, the resulting conclusion is that the tests for architectural-building stone are not always comprehensive enough and that they cannot accurately determine long-term resistance of the stone to atmospheric conditions.

Keywords: lithothamnium limestone, litavac, travertine, heritage, acid rains, atmospheric influence

Thesis is deposited in Central Biological Library.

Mentor: dr. sc. Karmen Fio Firi, Assistant professor

ZAHVALA

Velike zahvale Institutu IGH što su mi dopustili korištenje svojih prostora, opreme i normi. Posebno se zahvaljujem Jeri Bolanči na pomoći u pripremi uzoraka, provođenju ispitivanja i dijeljenju smjernica i savjeta. Zahvaljujem se i svojoj mentorici doc. dr. sc. Karmen Fio Firi koja je bila uključena u svaki aspekt ovog rada; od terena do uspostavljanja kontakta s IGH i davanja uputa za pisanje samog rada.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	2
2.1. Terenski rad	2
2.2. Laboratorijski rad.....	6
2.2.1. Ispitivanje otpornosti na kristalizaciju soli.....	7
2.2.2. Ispitivanje otpornosti na djelovanje mraza.....	7
2.2.3. Ispitivanje postojanosti upotrebom natrijevog sulfata.....	8
2.2.4. Ispitivanje otpornosti na kisele kiše	8
3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	9
3.1. Rezultati ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli.....	9
3.1.1. Litavac.....	9
3.1.2. Litotamnijski vapnenac	11
3.1.3. Travertin.....	13
3.2. Rezultati ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza.....	15
3.2.1. Litavac.....	15
3.2.2. Litotamnijski vapnenac	16
3.2.3. Travertin.....	18
3.3. Rezultati ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata.....	19
3.3.1. Litavac.....	19
3.3.2. Litotamnijski vapnenac	21
3.3.3. Travertin.....	23
3.4. Rezultati ispitivanja otpornosti na kisele kiše.....	24
3.4.1. Rezultati ispitivanja u destiliranoj vodi.....	24
3.4.2. Rezultati ispitivanja u otopini sumporne kiseline	25
4. RASPRAVA.....	26
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURA	29

1. UVOD

Vađenje i uporaba prirodnog kamena jedna je od najstarijih ljudskih djelatnosti, bitna od predhistorijske izrade oruđa do izgradnje građevina. Iako je njegovo korištenje stvar potrebe, posebice danas kada postoje drugi materijali i metode gradnje, a prirodni kamen nije uvijek esencijalan ili dostupan, građevine i spomenici izgrađeni od prirodnog kamena imaju dodatnu kulturnu i umjetničku vrijednost.

Ispitivanje kamena prije njegove uporabe je iznimno bitno kako bi znali njegovu postojanost, a time i adekvatnost za određeni projekt. Upravo zbog različitih kemijskih i mehaničkih svojstva stijena, ne može svaki kamen biti arhitektonsko-građevni kamen. Za gradnju i restauracije poželjno je koristiti kamen iz obližnjih ili bliskih kamenoloma, jer se tako štedi na troškovima transporta, no to nije uvijek moguće ako svojstva kamena iz lokalnog kamenoloma nisu odgovarajuća za određeni pothvat. Kako bi se izbjegli nepotrebni troškovi restauracija i naknadnog uvoza kamena bitno je prije uporabe ekstenzivno ispitati kamen na uvjete prostora gradnje. Osim želje za materijalnom isplativosti, motivacija za ispitivanje otpornosti stijena na atmosferilije proizlazi iz želje za očuvanjem kulturno bitnih spomenika koji prikazuju suštinu naroda i kulture tog područja.

Tehnika vađenja, obrade i ispitivanja kamena razlikuje se ovisno o vrsti kamena koji se upotrebljava, ali i o atmosferskim uvjetima područja koji određuju njegovu svrhu. Zbog utjecaja atmosferskih i klimatskih uvjeta na određenom području metodologija vađenja, obrade i ponajviše ispitivanja mora se mijenjati i prilagođavati s obzirom na postojeće stanje. Stoga, ispitivanje prirodnog kamena za arhitektonsko-građevnu svrhu ujedinjuje znanja iz različitih područja te je danas zbog izmjene atmosferskih uvjeta antropogenim utjecajem, prisutna sve veća želja i potreba da se interdisciplinarnim pristupom unaprijede ova ispitivanja te zaštite već postojeći spomenici i preveniraju moguće uništenje onih u izgradnji.

Korištenje prirodnog kamena za gradnju je diljem cijele Hrvatske česta pojava, s obzirom na njeno bogatstvo sedimentnim stijenama, ponajviše vapnencem. Stoga se u ovom radu ispituju otpornosti tri vrste vapnenca koje su česte u izgradnji raznih spomenika i zgrada u gradu Zagrebu. Ta tri kamena su: litavac, litotamnijski vapnenac i travertin.

Neki od spomenika i građevina u gradu Zagrebu, izgrađeni dijelom ili gotovo cjelovito od litotamnijskog vapnenca, litavca ili travertina su: Katedrala Uznesenja Blažene Djevice Marije i svetih Stjepana i Ladislava (litotamnijski vapnenac, litavac i travertin), Crkva sv. Marka (litotamnijski vapnenac i litavac), robna kuća Nama (litotamnijski vapnenac i travertin),

Hrvatsko narodno kazalište (litotamnijski vapnenac) i zgrada pošte u Jurišićevoj ulici (litotamnijski vapnenac) (URL 1).

U ovom radu ispitivat će se otpornost prethodno spomenutih vrsta kamena na atmosferilije. Otpornost obilježava mjeru otpora koji kamen pruža utjecaju atmosferilija na slabljenje i dezintegraciju tijekom vremena (Franklin i Chandra, 1972). Ispitivanja otpornosti kamena koja su se provodila u svrhu ovog rada, odnose se na ispitivanja koja se provode na građevinskim institutima te nažalost ne objedinjuju multifaktoralan utjecaj okoliša niti sve jasnije klimatske promjene koje utječu na otpornost ovih stijena, stoga će ta problematika biti jedna od tema rasprave ovog rada.

2. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

2.1. Terenski rad

Terenski rad je obavljen na području kamenoloma Bizek (slika 1), u svrhu prikupljanja uzoraka litotamnijskog vapnenca i litavca. Prikupljeni uzorak litavca ne predstavlja primaran objekt istraživanja zbog njegovih sličnih svojstva litotamnijskom vapnencu, ali je uzet u obzir jer predstavlja bitan varijetet koji je također čest u izgradnji građevina grada Zagreba. Ovim radom također će biti promatrana sličnost litotamnijskog vapnenca i litavca koji se smatraju skoro pa ekvivalentom te će njihova otpornost na atmosferilije biti uspoređena sa travertinom, koji je, iako otpornija varijanta (Maričić i sur., 2023, i reference u tom radu), puno manje zastupljen na ulicama grada Zagreba.

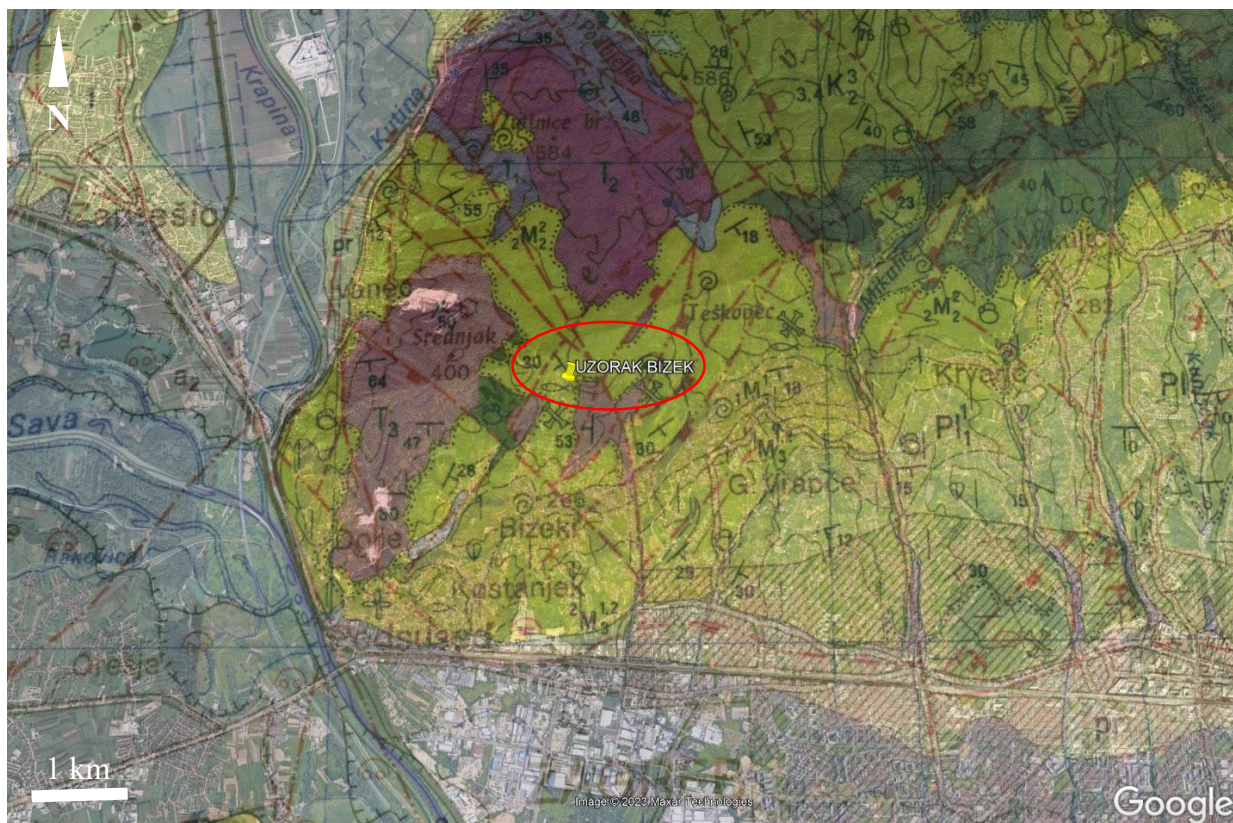


Slika 1. Kamenolom Bizek, većinski zarasao vegetacijom

Litotamnijski vapnenac i litavac (slika 2) prikupljeni su na području kamenoloma Bizek (slika 3), dok je travertin tipa Romano San Pietro classico dobiven od kamenoklesara na Mirogoju. Ovaj je tip travertina odabran zbog njegove uporabe u sklopu restauracije Katedrale Uznesenja Blažene Djevice Marije i svetih Stjepana i Ladislava, odnosno zagrebačke katedrale, koja je simbol grada Zagreba, predmet mnogih stručnih radova, a njena restauracija izvor velikih novčanih ulaganja. Ona stoga ujedinjuje interdisciplinarnost ove tematike, koja veže klimatologiju i atmosferske uvjete sa njihovim utjecajem na kulturnu baštinu, a time i na građanstvo, turizam i gospodarstvo toga područja. Naime, urbani atmosferski uvjeti grada Zagreba predstavljaju ‘oštar’ okoliš za arhitektonsko-građevni kamen. Degradacija tog kamena rezultira oštećenim spomenikom, koji zbog konstantne obnove, gubi estetsku i kulturnu vrijednost. To predstavlja veliki gubitak jer simbol cijelog grada i razlog posjeta brojnih turista nije reprezentativan, što se tada može loše odraziti i na gospodarstvo područja, pogotovo u slučaju Hrvatske koja se ponajviše oslanja na terciarni sektor kao izvor zarade.



Slika 2. Prikupljeni uzorci prirodnog kamena u području kamenoloma Bizek: litotamnijskog vapnenca (lijevo) i litavca (desno)



Slika 3. Satelitski prikaz područja (Google Maps) preklapljen s osnovnom geološkom kartom list Zagreb (Šikić i sur., 1978) s prikazanom lokacijom prikupljenih uzoraka litotamnijskog vapnenca i litavca iz kamenoloma Bizek (označeno na karti). Boje vidljive na preklapljenoj geološkoj karti predstavljaju standardne boje na geološkim kartama, a uzorkovano područje kamenoloma Bizek sadrži sedimentne stijene badena (miocen).

Kamenolom Bizek (slike 1 i 3) nalazi se na jugozapadnom dijelu Medvednice, iznad naselja Podsused te je, izuzev mogućih povremenih eksploatacija radi popravka zagrebačke katedrale, napušten. Iz kamenoloma Bizek vadio se arhitektonsko-građevni kamen litavac i litotamnijski vapnenac starosti 12 do 16 milijuna godina, što pripada miocenskoj epohi, točnije dobu badena. Kamenolom je prestao služiti za eksploataciju prirodnog kamena u doba socijalizma kada se počeo koristiti za vađenje sirovina radi proizvodnje cementa (Maričić i sur., 2023).

Naslage kamenoloma Bizek sadrže mnoge makro i mikrofosilne zajednice na temelju čega je dokazana i njihova starost (Šikić i sur., 1978). Kamenolom se sastoji od gornjotorotonskih naslaga; to su vapnenačke stijene koje možemo genetski podijeliti na dva tipa. Prvi tip su biogeni vapnenački sedimenti nastali kao posljedica biogenih procesa i taloženjem alge *Lithothamnium* te drugi tip stijena s obilježljima klastičnih naslaga. Biogene

stijene su gromadaste, svijetle, od sivih do žućkastih tonova s visokom poroznošću te visokim postotkom CaCO_3 (93 %), dok su klastični sedimenti većinski sastavljeni od kalkarenita te nekarbonatna komponenta često čak i u potpunosti nedostaje (Šikić i sur., 1978). Biogene, brečaste ili konglomeratične vapnence pronalazimo u južnom dijelu kamenoloma, dok lapori i pjeskoviti vapnenci prevladavaju u sjevernom dijelu kamenoloma (Perić, 2016).

Litotamnijski vapnenac je biogena sedimentna stijena, badenske starosti, koja je naziv dobila po crvenoj algi roda *Lithothamnium*. Osim velikog broja karbonatnih skeleta crvenih algi u ovoj stijeni, česti su i ostatci foraminifera, školjkaša, bodljikaša i mahovnjaka (Šikić i sur., 1995). Litotamnijski vapnenac je žućkastosive boje te s prisutnim fosilnim zajednicama reflektira priobalne uvjete nekadašnjeg mora Paratethysa (Fio Firi i Maričić, 2020).

Litavac je biogena stijena koja osim vapnenca, sadrži i primjese drugih mineralnih čestica starijih stijena, najčešće dolomita. Izgledom je sličan litotamnijskom vapnencu, no sadrži značajnije šupljine, koje su produkt naknadnog otapanja mineralnih zrna, kao i fragmente starijih mezozojskih stijena koji su porijeklom iz podloge prije formacije Paratethysa (Fio Firi i Maričić, 2020).

Litavac i litotamnijski vapnenac taloženi su u moru Paratethys koje je prekrivalo velik dio Europe u miocenu, stoga ove stijene često sačinjavaju obodna područja gora i planina u sjevernom dijelu Hrvatske, koje su u doba badena predstavljale otoke (Fio Firi i Maričić, 2020). Zbog sličnog izgleda i sastava nekad se smatraju skoro pa istom stijenom, te je upravo zato litavac i dobio ime skraćivanjem naziva litotamijskog vapnenca (Basso i sur., 2008). Ipak, ova dva kamena su različiti varijeteti vapnenca, zbog već spomenutog sastava i porijekla, ali i zbog razine otpornosti na atmosferilije (Fio Firi i Maričić, 2020).

Travertin je za razliku od biogenog litotamnijskog vapnenca i litavca, kemogena stijena, nastala anorganskim izlučivanjem kalcita iz termalnih izvora (Pentecost, 2005). Boja varira od svjetlijih pješćanih i žućkastosmeđih boja do tamnijih crvenih i smeđih, a izgled mu karakteriziraju rupice koje mogu zauzimati do 30 % mase kamena (Klaić, 2011), bez obzira na svoju poroznost travertin se smatra kompaktnim (Fio Firi i Maričić, 2020). Značajka koja ponajviše odvaja travertin od litavca i litotamnijskog vapnenca je njegova struktura. Travertin je laminiran te se u njegovoj građi izmijenjuju kompaktni i gusti slojevi sa slojevima s mnogobrojnim porama (Fio Firi i Maričić, 2020).

Travertin korišten za ispitivanje u ovom radu je rimski travertin tj. *Travertino Romano San Pietro Classico* iz Tivolija, žućkastobijele boje. Upravo zbog sličnog izgleda litotamnijskom vapnencu, ali i bolje otpornosti na vlagu i onečišćenje, ovaj travertin je korišten za restauraciju dijelova zagrebačke katedrale (Jezidžić, 2022).

2.2. Laboratorijski rad

Sva laboratorijska ispitivanja odrađena su na Institutu građevinarstva Hrvatske (IGH) u Zagrebu uz pomoć Jere Bolanče, dipl. ing. geologije.

Ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli, djelovanje mraza i ispitivanje postojanosti upotrebom natrijevog sulfata pratila su propisane i odobrene europske norme za ispitivanje prirodnog kamena, dok je ispitivanje otpornosti na kisele kiše rađeno po izmijenjenom *Slake durability test*-u (Franklin i Chandra, 1972).

Za svako ispitivanje ispiljeni su uzorci litavca, litotamnijskog vapnenca i travertina pomoću dijamantne pile. Prilikom svakog ispitivanja koristili su se novi uzorci, koji su prije ispitivanja očišćeni vodom i četkom radi odstranjivanja već otkrnutih dijelova, kako bi se osigurali rezultati koji su nastali kao posljedica samog ispitivanja, a ne prethodnih procesa i oštećenja. Od osnovna tri uzorka (komad litavca, komad litotamnijskog vapnenca i ploča travertina) ispiljeno je sveukupno 31 uzorak litavca, 30 uzoraka litotamnijskog vapnenca i 29 uzoraka travertina. Oblikovani su ovisno o potrebama ispitivanja.

Uzorci su označeni na sljedeći način:

- litavac – oznaka A,
- litotamnijski vapnenac – oznaka B
- travertin – oznaka C.

Uz ove oznake, uzorcima su dodijeljeni redni brojevi i skraćenice koje označuju ispitivanje;

K – ispitivanje otpornosti na kristalizaciju soli

M – ispitivanje otpornosti na mraz,

Na – ispitivanje otpornosti natrijev sulfat,

s – ispitivanje *Slake durability test*-om u otopini sumporne kiseline,

d – ispitivanje otpornosti *Slake durability test*-om u destiliranoj vodi

Uz ispitivanja koja se standardno provode na Institutu, u ovaj rad uključeno je dodatno i ispitivanje na kisele kiše, radi želje za naglaskom bitnosti ispitivanja kamena uslijed značajnog utjecaja atmosferilija s kojima se suočava današnje društvo. Utjecaj atmosferilija, posebice kroz zakiseljavanje kiša, povišenje godišnje srednje temperature, nagle izmjene poplavnih i sušnih razdoblja, posljedice su klimatskih promjena, s obzirom na koje će se trebati izmijeniti i ispitivanja kamena kako bi se zaštitila ljudima bitna baština.

2.2.1. Ispitivanje otpornosti na kristalizaciju soli

Ispitivanje otpornosti na kristalizaciju soli je namijenjeno ispitivanju prirodnog kamena sa poroznošću većom od 5 %.

Pripremljeno je osam uzoraka svake vrste kamena (litavac, litotamnijski vapnenac, travertin). Uzorci su oblikovani u kocke (stranice: $a = 40 \pm 1$ mm). Plohe su zaravnjene, potom očišćene. Svi uzorci označeni su slovom K (kristalizacija) i rednim brojem od jedan do osam. Jedino prilikom testiranja na kristalizaciju soli uzorci nisu označeni sa A (litavac), B (litotamnijski vapnenac) i C (travertin), već su se uzorci razlikovali po izgledu. Naknadno su, u ostalim ispitivanjima, uvedene ove oznake radi lakšeg prepoznavanja uzoraka.

Za ispitivanje je potreban sušionik koji može održavati temperaturu od 100 do 110 °C, posude s poklopcima i vaga s točnošću od $\pm 0,01$ g.

Uzorci se, nakon čišćenja, suše u sušioniku do konstantne mase. Posušeni uzorci se zatim uranjaju u otopinu natrijevog sulfata ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$) i slažu tako da ima dovoljno mjesta između svakog kako bi se omogućila dovoljna reakcijska površina. Poklapaju se, kako ne bi došlo do isparavanja, na 2 h. Nakon namakanja, uzorci se stavljaju u sušionik gdje se postupno povećava temperatura do 105 ± 5 °C, na minimalno 16 h. Nakon toga se uzorci hlade na sobnoj temperaturi. Proces namakanja, sušenja i hlađenja podrazumijeva jedan ciklus koji se ponavlja 15 puta. Nakon svih ciklusa, uzorci se važu.

2.2.2. Ispitivanje otpornosti na djelovanje mraza

Pripremljeno je sedam uzoraka litavca, šest uzoraka litotamnijskog vapnenca i šest uzoraka travertina. Uzorci za testiranje su oblikovani i pripremljeni u relativno pravilan oblik kocke slične veličine s masom raspona od 150 do 350 g. Oblik je varirao zbog jake šupljikavosti i slabe tvrdoće kamena, posebice kod litavca. Uzorci litavca označeni su slovom A, uzorci litotamnijskog vapnenca slovom B, a uzorci travertina slovom C, uz ove oznake, uzorci su označeni i slovom M (mraz) i rednim brojem.

Za ispitivanje su potrebni rashladni uređaji koji postižu minimalnu temperaturu od -25 °C, posuda za vodu koja nije podložna koroziji, vaga s točnošću od $\pm 0,01$ g i termometar.

Nakon čišćenja uzoraka, oni se važu te se prije samog ispitivanja potapaju u vodu kako bi se u potpunosti zasitili do stalne mase.

Ispitivanje podrazumijeva 25 ciklusa u kojima se izmjenjuju procesi smrzavanja i odmrzavanja.

Uzorci se smrzavaju u rashladnom uređaju na -20°C tijekom 4 h, a odmrzavaju se uranjenjem u vodu na temperaturi od $+15$ do $\pm 2^{\circ}\text{C}$, u kojoj stoje 2 h. Uzorci se pregledavaju nakon svakog ciklusa. Nakon 25 ciklusa se uzorci završno pregledavaju te se ocjenjuje njegova otpornost s obzirom na postotak izgubljene mase i primijećena oštećenja.

2.2.3. Ispitivanje postojanosti upotrebom natrijevog sulfata

Pripremljeno je šest uzoraka litavca (A), šest uzoraka litotamnijskog vapnenca (B) i pet uzoraka travertina (C). Uz ove oznake, uzorci su označeni i sa Na (natrijev sulfat) i rednim brojem.

Uzorci za ispitivanje postojanosti bili su obrađeni tako da nijedan ne prelazi volumen od 50 cm^3 . Oblik nije od prevelike važnosti dokle god njegova nepravilnost ne ugrožava rezultate ispitivanja. Stoga su uzorci obrađeni u relativno pravilan oblik kod litavca i u oblik kocke kod litotamnijskog vapnenca i travertina jer je to kod njih, zbog veće tvrdoće, bilo moguće.

Za provođenje ispitivanja su potrebne: posude s poklopcima, u kojima se uzorci potapaju u otopini natrijevog sulfata, vaga i sušionik koji može održavati temperaturu između 100 i 110°C .

Otopina se priprema otapanjem soli Na_2SO_4 , u ovom slučaju je korišten anhidrid, u destiliranoj vodi. Otopina mora biti prezasićena te se mora održavati na temperaturi od $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 48 h prije korištenja.

Ispitivanje se vrši u pet ciklusa, a svaki ciklus se sastoji od potapanja uzoraka u prethodno opisanoj otopini na temperaturi oko 20°C , sušenja 4 h na $100 - 110^{\circ}\text{C}$ i hlađenja na sobnoj temperaturi. Nakon svakog ciklusa se uzorci pregledavaju, a na kraju cijelog ispitivanja, se važu.

2.2.4. Ispitivanje otpornosti na kisele kiše

Ispitivanje otpornosti na kisele kiše je jedino ispitivanje koje se provodilo, a da nije rađeno po normama Instituta IGH već po izmijenjenom *Slake durability test*-u (Franklin i Chandra, 1972).

Pripremljeno je pet uzoraka od svake vrste kamena (litavac – A, litotamnijski vapnenac – B, travertin – C) za ispitivanje u destiliranoj vodi (oznaka d) i po pet uzoraka od svake vrste za ispitivanje u otopini sumporne kiseline (oznaka S). Uzorci se pile na dijamantnoj pili u relativno pravilne oblike mase 50 ± 10 g. Prema Franklinu i Chandri (1972) uzorci bi trebali biti sferični, jer uzorci oblikovani u uglate oblike pokazuju niži SDI (*Slaking Durability Index*), no ta razlika je veoma mala, stoga su uzorci oblikovani u kocke.

Uz oznake vrste kamena (A, B, C) i oznake otopine u kojoj se vršilo ispitivanje (d ili S), uzorci su sadržavali i redni broj.

Kisela otopina je pripravljena otapanjem sumporne kiseline u destiliranoj vodi do dostizanja pH od 4,0 – 4,5 (Rodríguez i sur., 2023).

Uzorci se stavljaju u cilindrično sito, s prorezima od 2 mm. On se uranja u posudu sa destiliranom vodom ili otopinom sumporne kiseline, tako da je na pola uronjen. Cilindar se zatim rotira tijekom 10 minuta brzinom od 20 rpm. Uzorci se zatim vade i suše u sušioniku na 110 °C.

Izuzev oblika uzoraka, iz standardnog testa, promijenjen je i broj ciklusa testiranja s dva na pet te su uzorci osim u destiliranoj vodi testirani i u otopini sumporne kiseline.

3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

3.1. Rezultati ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli

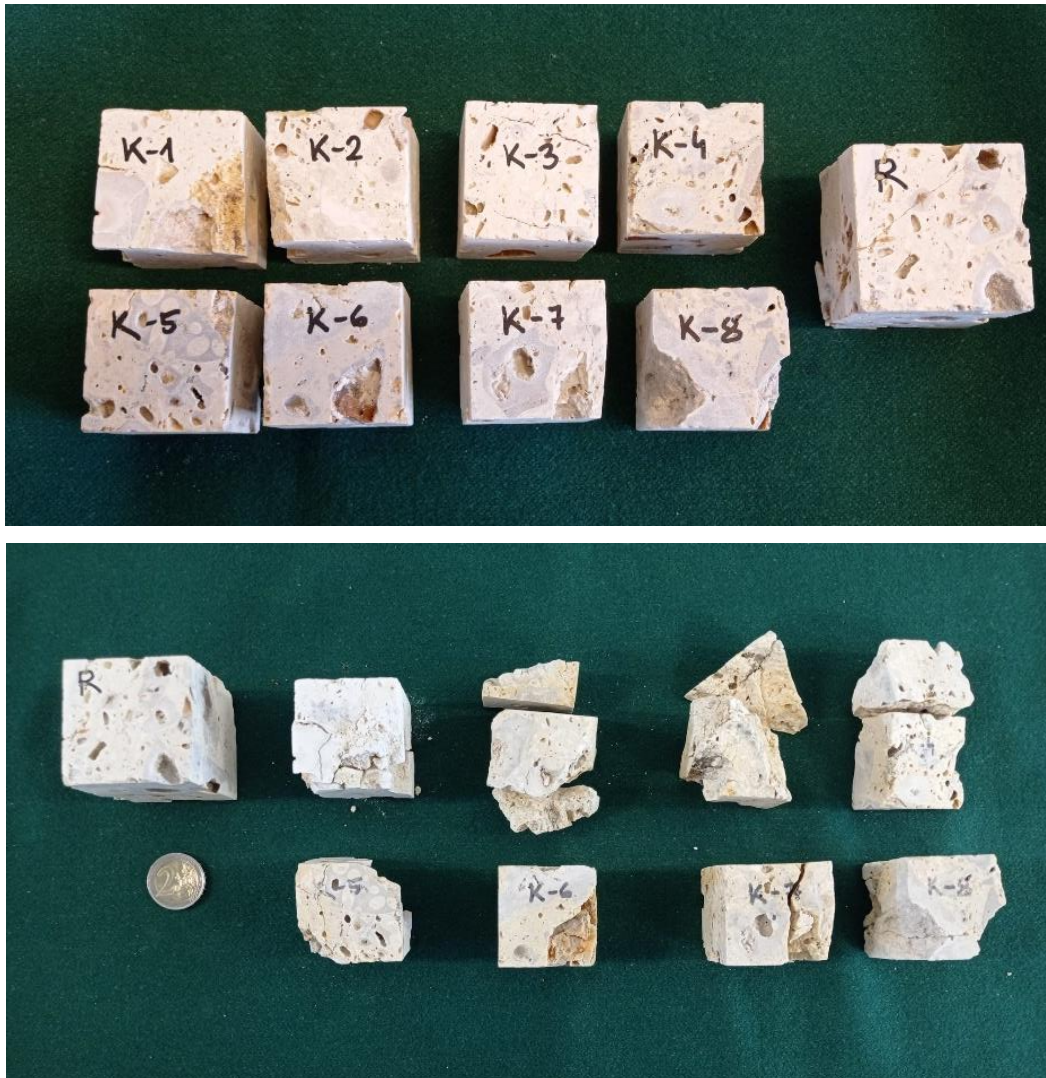
Za provedbu svih 15 ciklusa ispitivanja, koji su se sastojali od potapanja uzoraka u otopini Na_2SO_4 , sušenja u sušioniku i hlađenja na sobnoj temperaturi, bio je potreban 21 dan, s početkom 05. travnja i završetkom 26. travnja 2023. godine. Ispitivanje je prekinuto tri puta, dana 07., 14. i 21. 04. te su se tada uzorci održavali na temperaturi od 105 ± 5 °C.

Nakon svakog ciklusa zabilježene su promjene na uzorcima.

3.1.1. Litavac

Nakon sedam ciklusa namakanja, sušenja i hlađenja, primjećene su promjene na uzorcima: K-1, koji se u potpunosti razlomio i na K-3 i K-7 koji su zadobili otvorene pukotine. Nakon devet ciklusa, uzorak K-7 se u potpunosti razlomio. Nakon 15 ciklusa uzorci K-3 i K-4 su se u potpunosti razlomili. Uzorci K-1, K-3, K-4 i K-7 nisu vagani nakon testiranja, jer su njihovi

odlomljeni dijelovi predstavljali preveliki gubitak mase te samim time nisu zadovoljili potrebe ispitivanja. Preostali uzorci: K-2, K-5, K-6 i K-8, su vagani nakon ispitivanja. Svi uzorci su zadobili velika oštećenja te su skoro u potpunosti razlomljeni, izuzev uzoraka K-5, K-6 i K-8, koji su imali pukotine i otkrhnute dijelove, ali su i dalje sadržavali veći postotak početne mase (slika 4). Kako bi se uzorci smatrali otpornima na kristalizaciju soli, potrebno je da nakon zadnjeg ciklusa sadrže 75 % početne mase, u ovom slučaju jedini takav uzorak je K-8 (tablica 1).



Slika 4. Uzorci litavca prije (slika gore) i nakon 15 ciklusa ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli (slika dolje)

Tablica 1. Prikaz masa uzoraka litavca, prije i nakon ispitivanja te njihovo stanje nakon ispitivanja. Uzorci čija masa nakon 15 ciklusa iznosi manje od 75 % imaju 100 %-tni gubitak mase. Uzorci za koje se, nakon ispitivanja, vizualno moglo odrediti da je masa manja od 75 % nisu vagani, njihov gubitak mase je 100 % (odnosi se na K-1, K-3, K-4 i K-7).

Oznaka uzorka	Konstantna masa suhog uzorka prije prvog ciklusa	Masa suhog uzorka nakon 15 ciklusa (g)	Razlika masa nakon 15 ciklusa ΔM		Opis uzorka
	(g)	(g)	(g)	(%)	
K-1	156,38	/	/	100	Razlomljen
K-2	158,36	96,54	/	100	Otkrhnuti dijelovi
K-3	161,58	/	/	100	Razlomljen
K-4	163,09	/	/	100	Razlomljen
K-5	154,08	102,13	/	100	Otkrhnuti dijelovi
K-6	158,57	118,77	/	100	Otkrhnuti dijelovi
K-7	152,98	/	/	100	Razlomljen
K-8	151,59	139,31	12,28	8,10	Pukotine i otkrhnuti dijelovi

3.1.2. Litotamnijski vapnenac

Nakon petog ciklusa primjećena je promjena na uzorku K-8, koji je već tad zadobio teška oštećenja, ponajviše se moglo uočiti guljenje kuteva, te su nakon 15. ciklusa njegovi bridovi sasvim zaobljeni (slika 5). Uzorci K-1, K-2, K-4 i K-5 su se nakon 15. ciklusa razlomili, dok su uzorci K-6 i K-7 zadobili vidljive pukotine. Jedini uzorak bez pretjeranih oštećenja je K-3, koji je izgubio mali postotak mase (tablica 2).

Od analiziranih uzoraka litotamnijskog vapnenca 75 % početne mase sadrže uzorci: K-3, K-6 i K-7, iako jedino K-3 zadovoljava uvjete da nema vidljivih otvorenih pukotina i oštećenja. Uzorak K-6 i K-7 bi se razlomili u slučaju još nekoliko ciklusa ispitivanja.



Slika 5. Uzorci litotamnijskog vapnenca prije (slika gore) i nakon 15 ciklusa ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli (slika dolje)

Tablica 2. Prikaz masa litotamnijskog vapnenca prije i nakon ispitivanja, te opis stanja uzoraka nakon ispitivanja. Uzorci razlomljeni nakon 15 ciklusa imaju 100 %-tni gubitak mase, kao i uzorci čija masa nakon 15 ciklusa iznosi manje od 75 %. Uzorci za koje se nakon ispitivanja, vizualno moglo odrediti da je masa manja od 75 % nisu vagani, njihov gubitak mase je 100 % (odnosi se na uzorke K-4 i K-8).

Oznaka uzorka	Konstantna masa suhog uzorka prije prvog ciklusa	Masa suhog uzorka nakon 15 ciklusa (g)	Razlika masa nakon 15 ciklusa ΔM		Opis uzorka
	(g)	(g)	(g)	(%)	
K-1	153,67	95,18	/	100	Razlomljen
K-2	166,30	119,56	/	100	Razlomljen
K-3	167,23	163,04	4,19	2,50	Otkrnuti dijelovi
K-4	161,01	/	/	100	Razlomljen
K-5	151,18	104,36	/	100	Razlomljen
K-6	151,74	147,72	4,02	2,65	Vidljive pukotine
K-7	151,72	136,71	15,01	9,89	Vidljive pukotine
K-8	143,32	/	/	100	Otkrnuti dijelovi

3.1.3. Travertin

Nakon svih 15 ciklusa ispitivanja kristalizacije soli na uzorcima travertina, nisu uočeni veći gubitci mase i oštećenja (tablica 3). Jedine uočljive promjene su na uzorku K-6 kod kojeg je došlo do laganog ljuštenja bridova (slika 6).

Tablica 3. Prikaz masa uzoraka travertina prije i nakon ispitivanja kao i opis stanja uzoraka nakon ispitivanja.

Oznaka uzorka	Konstantna masa suhog uzorka prije prvog ciklusa	Masa suhog uzorka nakon 15 ciklusa	Razlika masa nakon 15 ciklusa ΔM		Opis uzorka
	(g)	(g)	(g)	(%)	
K-1	207,23	207,14	0,09	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja
K-2	194,20	193,93	0,27	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja
K-3	209,56	209,39	0,17	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja
K-4	185,66	185,36	0,30	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja
K-5	200,63	200,39	0,24	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja
K-6	209,54	205,45	4,09	0,02	Ljuštenje bridova
K-7	197,13	196,80	0,33	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja
K-8	207,15	206,98	0,17	Zanemariv	Neprimjetna oštećenja



Slika 6. Uzorci travertina nakon 15 ciklusa ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli

3.2. Rezultati ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza

Ispitivanje otpornosti na djelovanje mraza provodilo se od 03. travnja, kada je mjerena masa suhog uzorka prije ispitivanja, do 19. 04. 2023. godine, kada je mjerena masa suhog uzorka nakon 25 ciklusa. Ispitivanje nije bilo prekidano. Uzorci se smatraju otpornim na djelovanje mraza, ako nije došlo do gubitka mase, tolerira se gubitak mase do 5 %.

3.2.1. Litavac

Svi uzorci litavca su se pokazali postojanim, bez značajnih promjena u njihovom obliku ili izgledu (slika 7). Nijedan uzorak nije imao gubitak mase veći od 5 % (tablica 4).



Slika 7. Uzorci litavca nakon 25 ciklusa ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza

Tablica 4. Prikaz masa uzoraka litavca prije i nakon ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza, kao i opis stanja uzoraka nakon ispitivanja

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije smrzavanja (g)	Masa vodomzasićenog uzorka (g)	Masa suhog uzorka nakon 25 ciklusa (g)	Gubitak mase (g)	Gubitak mase (%)	Opis uzorka
A M-1	287,75	294,82	285,82	1,93	0,67	Bez značajnih promjena
A M-2	178,29	182,00	176,99	1,3	0,73	Bez značajnih promjena
A M-3	194,29	197,50	193,01	1,28	0,66	Bez značajnih promjena
A M-4	152,38	156,69	151,93	0,45	0,30	Bez značajnih promjena
A M-5	306,96	313,48	306,03	0,93	0,30	Bez značajnih promjena
A M-6	279,37	286,34	277,28	2,09	0,75	Bez značajnih promjena
A M-7	186,96	190,57	184,12	2,84	1,52	Bez značajnih promjena

3.2.2. Litotamnijski vapnenac

Svi uzorci litotamnijskog vapnenca su se pokazali postojanima, osim uzorka B M-6, koji je zadobio otvorenu pukotinu kao i otkrnuće velikog dijela (slika 8), njegov gubitak mase je veći od 5 % te se on ne smatra postojanim (tablica 5).



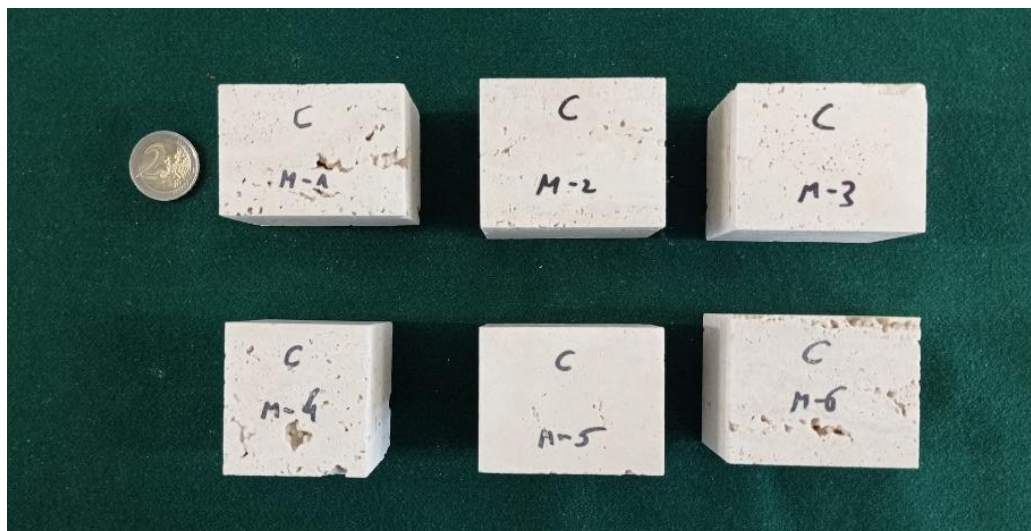
Slika 8. Uzorci litotamnijskog vapnenca nakon 25 ciklusa ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza

Tablica 5. Prikaz masa uzoraka litotamnijskog vapnenca prije i nakon ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza, kao i opis stanja uzoraka nakon ispitivanja.

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije smrzavanja (g)	Masa vodomzasićenog uzorka (g)	Masa suhog uzorka nakon 25 ciklusa (g)	Gubitak mase (g)	Gubitak mase (%)	Opis uzorka
B M-1	241,70	247,02	240,54	1,16	0,48	Bez značajnih promjena
B M-2	231,43	237,34	231,07	0,36	0,16	Bez značajnih promjena
B M-3	251,46	257,01	251,30	0,16	0,064	Bez značajnih promjena
B M-4	227,41	237,52	227,02	0,39	0,17	Bez značajnih promjena
B M-5	236,30	243,28	235,47	0,83	0,35	Bez značajnih promjena
B M-6	233,81	241,57	210,65	23,16	9,90	Otkrhnut dio

3.2.3. Travertin

Svi uzorci travertina su se pokazali postojanim, bez značajnih promjena u njihovu obliku ili izgledu (slika 9). Nijedan uzorak nije imao gubitak mase veći od 5 %, štoviše nijedan uzorak nije imao gubitak mase veći od 0,11 % te se takav gubitak mase smatra zanemarivim (tablica 6).



Slika 9. Uzorci travertina nakon 25 ciklusa ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza

Tablica 6. Prikaz masa uzoraka travertina prije i nakon ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza, kao i opis stanja uzoraka nakon ispitivanja

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije smrzavanja (g)	Masa vodomzasićenog uzorka (g)	Masa suhog uzorka nakon 25 ciklusa (g)	Gubitak mase (g)	Gubitak mase (%)	Opis uzorka
C M-1	264,94	268,03	264,64	0,30	0,11	Bez značajnih promjena
C M-2	320,44	323,25	320,29	0,15	0,05	Bez značajnih promjena
C M-3	318,73	321,02	318,51	0,22	0,07	Bez značajnih promjena
C M-4	248,58	251,23	248,39	0,19	0,08	Bez značajnih promjena

C M-5	311,42	313,79	311,18	0,24	0,08	Bez značajnih promjena
C M-6	317,43	320,08	317,19	0,24	0,08	Bez značajnih promjena

3.3. Rezultati ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata

Ispitivanje postojanosti upotrebom natrijevog sulfata provodilo se od 11. do 19. 04. 2023. godine te je u tom periodu obavljeno pet ciklusa ispitivanja od kojih je svaki podrazumijevao potapanje, sušenje i hlađenje uzoraka. Nakon svakog ciklusa pratile su se promjene na uzorcima, koje su zatim zabilježene, a nakon svih pet ciklusa, uzorci su vagani.

3.3.1. Litavac

Nakon tri ciklusa došlo je do razlamanja uzorka A Na-4, dok su nakon četvrtog ciklusa razlomljeni i uzorci: A Na-1, A Na-2 i A Na-6. Nakon petog ciklusa javilo se odlamanje velikih fragmenata sa uzorka A Na-5, iako se nije razlomio, on se zbog velikih pukotina i oštećenja smatra neuspješnim. Kako bi se uzorak smatrao uspješnim, nakon petog ciklusa ne smiju biti vidljive pukotine te uzorak ne smije izgubiti više od 10 % svoje početne mase. U ovom ispitivanju jedini takav uzorak bio je A Na-3 s gubitkom mase od 5,58 % (tablica 7) te skoro pa neprimjetnim oštećenjima (slika 10).

Tablica 7. Prikaz masa uzoraka litavca prije i nakon ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata, kao i opis stanja uzoraka nakon ispitivanja. Uzorci razlomljeni nakon pet ciklusa ili prije imaju 100 %-tni gubitak mase (odnosi se na A Na-1, A Na-2, A Na-4 i A Na-6).

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije potapanja	Masa suhog uzorka nakon pet ciklusa	Gubitak mase		Opis uzorka
	(g)	(g)	(g)	(%)	
A Na-1	289,01	/	/	100	Razlomljen
A Na-2	277,06	/	/	100	Razlomljen
A Na-3	216,10	204,04	12,06	5,58	Ljuštenje i odlom manjih fragmenata
A Na-4	311,92	/	/	100	Razlomljen
A Na-5	310,45	191,93	118,52	38,17	Odlomljeni veliki fragmenti
A Na-6	331,16	/	/	100	Razlomljen



Slika 10. Uzorci litavca prije (slika gore) i nakon ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata (slika dolje).

3.3.2. Litotamnijski vapnenac

Nakon tri ciklusa ispitivanja došlo je do razlamanja uzoraka B Na-1 i B Na-4, dok su nakon četvrtog ciklusa razlomljeni i uzorci B Na-2 i B Na-3. Nakon petog ciklusa uočeno je otvaranje velikih pukotina na uzorcima B Na-5 i B Na-6, te se oni zbog velikih pukotina i oštećenja, uz razlomljene uzorke, također smatraju neuspješnima (slika 11). Svi uzorci su izgubili više od 10 % početne mase (tablica 8).



Slika 11. Uzorci litotamnijskog vapnenca prije (slika gore) i nakon ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata (slika dolje)

Tablica 8. Prikaz masa uzoraka litotamnijskog vapnenca prije i nakon ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata, kao i opis stanja uzoraka nakon ispitivanja

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije potapanja	Masa suhog uzorka nakon 5 ciklusa	Gubitak mase		Opis uzorka
	(g)	(g)	(g)	(%)	
B Na-1	234,60	/	/	100	Razlomljen
B Na-2	220,29	/	/	100	Razlomljen
B Na-3	223,08	/	/	100	Razlomljen
B Na-4	220,57	/	/	100	Razlomljen
B Na-5	217,18	153,64	63,54	29,26	Pukotine
B Na-6	291,80	279,36	12,44	4,26	Pukotine

3.3.3. Travertin

Nakon svih pet ciklusa ispitivanja, nijedan uzorak travertina nije razlomljen, niti je zadobio veća oštećenja kao što je ljuštenje ili otvaranje pukotina (slika 12), također nijedan uzorak nije izgubio više od 10 % mase, štoviše njihov gubitak mase ja zanemariv (tablica 9). Svi uzorci travertina su postojani.



Slika 12. Uzorci travertina nakon ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata

Tablica 9. Masa uzorka travertina prije i nakon ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata, kao i opis stanja uzorka nakon ispitivanja.

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije potapanja	Masa suhog uzorka nakon 5 ciklusa	Gubitak mase		Opis uzorka
	(g)	(g)	(g)	(%)	
C Na-1	200,32	200,30	0,02	zanemarivo	Bez značajnih promjena
C Na-2	195,76	195,72	0,04	zanemarivo	Bez značajnih promjena
C Na-3	201,59	201,56	0,03	zanemarivo	Bez značajnih promjena
C Na-4	157,46	157,45	0,01	zanemarivo	Bez značajnih promjena
C Na-5	196,40	196,37	0,03	zanemarivo	Bez značajnih promjena
C Na-6	209,56	209,54	0,02	zanemarivo	Bez značajnih promjena

3.4. Rezultati ispitivanja otpornosti na kisele kiše

Slake durability test je napravljen kao indeks test, stoga je pogodan za uspoređivanje različitih vrsta uzoraka (Franklin i Chandra, 1972; Monyakeng, 2022). Uzorci su ispitivani u destiliranoj vodi u pet ciklusa, kao i u otopini sumporne kiseline. Ciklus podrazumijeva rotiranje uzorka u otopini na 10 minuta i sušenje u sušioniku na 24 h. Prije testiranja se važu svi suhi uzorci zajedno, kao i nakon svih pet ciklusa te se računa *Slake Durability Indeks* (SDI). SDI se računa oduzimanjem završne mase svih suhih uzoraka sa početnom masom suhih uzoraka te množenjem sa 100 kako bi se dobio postotak (tablica 10).

Tablica 10. Slake durability indeks u odnosu na gubitak mase (Bryson, 2011)

Slake durability indeks (%)	Ocjena	Gubitak mase (%)
<60	Nizak	>40 %
60 – 85	Srednji	15 – 40
>85	Visok	<15

3.4.1. Rezultati ispitivanja u destiliranoj vodi

Rezultati ispitivanja u destiliranoj vodi su pokazali sljedeće: litavac sa SDI od 98,83 %, litotamnijski vapnenac sa SDI od 99,57 %, travertin sa SDI od 99,82 %. Najviši *Slake Durability Indeks* ima travertin tj. on ima najveću otpornost na atmosferilije, nakon njega slijedi litotamnijski vapnenac, pa litavac. Sva tri uzorka imaju SDI >85 %, tj. gubitak mase <15 %, dakle visoku otpornost na atmosferilije (tablica 11).

Tablica 11. Prikaz masa uzoraka litavca (A), litotamnijskog vapnenca (B) i travertina (C) prije i nakon ispitivanja u destiliranoj vodi (d), kao i njihovog *Slake Durability Index*-a (SDI).

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije ispitivanja	Masa suhog uzorka nakon ispitivanja	SDI
	(g)	(g)	(%)
A d - litavac	235,11	232,36	98,83
B d – litotamnijski vapnenac	233,17	232,16	99,57
C d - travertin	297,35	296,80	99,82



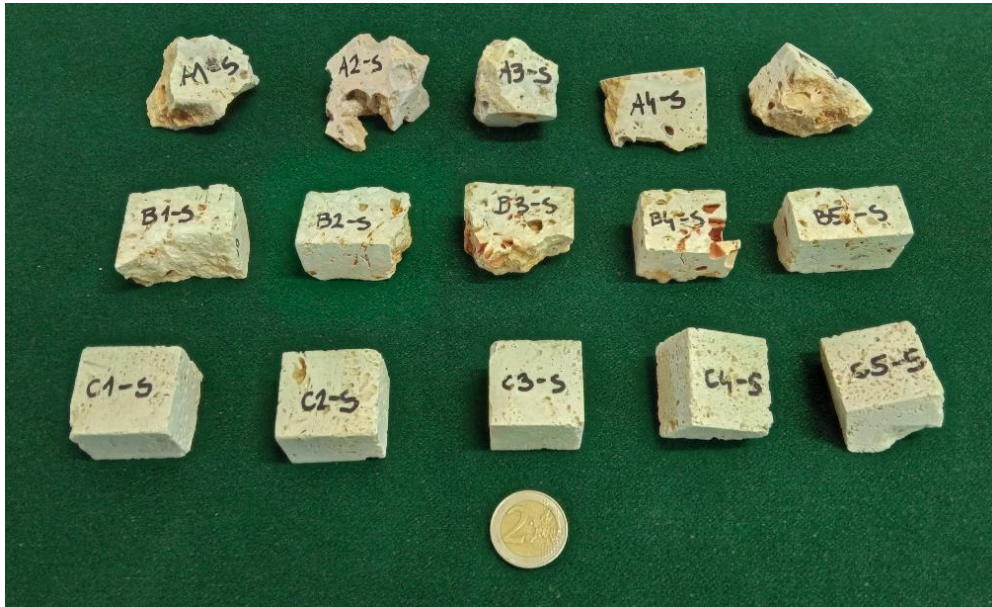
Slika 13. Uzorci litavca (prvi red, oznaka A), litotamnijskog vapnenca (drugi red, oznaka B) i travertina (treći red, oznaka C) nakon 5 ciklusa ispitivanja *Slake durability test*-om u destiliranoj vodi (d).

3.4.2. Rezultati ispitivanja u otopini sumporne kiseline

Rezultati ispitivanja u otopini sumporne kiseline su pokazali sljedeće: litavac sa SDI od 99,47 %, litotamnijski vapnenac sa SDI od 99,67 %, travertin sa SDI od 99,73 % (tablica 12). Najviši SDI ima travertin tj. on ima najveću otpornost na atmosferilije, nakon njega slijedi litotamnijski vapnenac, pa litavac. Sva tri uzorka imaju $SDI > 85 \%$, tj. gubitak mase $< 15 \%$, dakle visoku otpornost na atmosferilije.

Tablica 12. Prikaz masa uzoraka litavca (A), litotamnijskog vapnenca (B) i travertina (C) prije i nakon ispitivanja u otopini sumporne kiseline (s), $pH = 4,0$ kao i njihovog *Slake Durability Index*-a.

Oznaka uzorka	Masa suhog uzorka prije ispitivanja (g)	Masa suhog uzorka nakon ispitivanja (g)	SDI (%)
A s – litavac	219,01	217,86	99,47
B s – litotamnijski vapnenac	233,5	232,72	99,67
C s – travertin	262,71	262,01	99,73



Slika 14. Uzorci litavca (prvi red, oznaka A), litotamnijskog vapnenca (drugi red, oznaka B) i travertina (treći red, oznaka C) nakon 5 ciklusa ispitivanja *Slake durability test*-om u otopini sumporne kiseline (s).

4. RASPRAVA

Ispitivana je otpornost tri varijeteta vapnenca; litavca, litotamnijskog vapnenca i travertina, na atmosferilije, na Institutu IGH.

Od svih analiziranih uzoraka, najveću otpornost na sva ispitivanja imao je travertin, zatim litotamnijski vapnenac pa litavac. Ovi rezultati su očekivani s obzirom na to da se travertin često koristi kao zamjena za degradirani litotamnijski vapnenac i litavac, kao što je i slučaj na zagrebačkoj katedrali. Njega kao dobru zamjenu prepoznaje Crnković (1992). Travertin je dokazan kao kamen koji je stabilan u atmosferskim uvjetima urbanog okoliša zbog minimalne termalne ekspanzije prilikom insolacije i velike otpornosti na mraz (Crnković i Poggi, 1995). Ipak, prilikom uporabe travertina, bez obzira na njegova zadovoljavajuća svojstva, treba biti oprezan jer se kvaliteta može razlikovati ovisno o tome radi li se o kompaktnom ili šupljikavom sloju travertina (Foretić, 2019). Travertin, također, nije najpogodniji za klesarsku obradu te je nakon njegove ugradnje na Zagrebačku katedralu, krajem 20. stoljeća, pokazao određene nedostatke te su vidljiva brojna oštećenja, do razine neprepoznatljivosti dekorativnih elemenata (Foretić, 2019).

Litavac i litotamnijski vapenac iz kamenoloma Bizek, koji su korišteni prilikom izgradnje zagrebačke katedrale, su nekoć također bili prepoznati po svojoj kvaliteti i svojstvima kao uspješni (Maričić i sur., 2023) što po rezultatima ispitivanja ovog rada nije vidljivo.

Pri ispitivanju kristalizacije soli na litotamnijskom vapnencu, samo su tri uzorka održala masu iznad 75 % no sa otvorenim pukotinama, koje bi neminovno kroz sljedećih par ciklusa rezultirale razlamanjem kamena. Kod litavca broj uzoraka s održanom masom je bio još manji te je postojan bio samo jedan uzorak.

Kod ispitivanja postojanosti upotrebom natrijevog sulfata nijedan uzorak litotamnijskog vapnenca ni litavca nije bio otporan zbog gubitka mase većeg od 10 %.

Prilikom ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza sve tri vrste kamena pokazale su dobre rezultate, sa malim gubitcima mase. Kod ovog ispitivanja najlošiju postojanost je pokazao litotamnijski vapnenac, nasuprot očekivanjima da će litavac imati najslabije rezultate. Jedino je kod uzorka litotamnijskog vapnenca došlo do otkrhuća velikog fragmenta. Ovo bi mogao biti rezultat prethodne oslabiljenosti kamena, s obzirom na to da se radi o uzorku vađenom iz kamenoloma koji je napušten te je prethodno bio pod prirodnim utjecajem atmosferilija i vegetacije. Ipak, ovo bi moglo biti objašnjeno i svojstvom litavca da ima manju apsorpciju vode od litotamnijskog vapnenca (Maričić i sur. 2023) te zbog toga, bez obzira na njegove veće šupljine, on upija manje vode i time njeno smrzavanje ne može postići štetu kao kod litotamnijskog vapnenca.

Ispitivanje izmijenjenim *Slake durability test*-om je pokazalo neočekivane rezultate. Sve tri vrste analiziranog vapnenca su pokazale minimalan gubitak mase, dakle visoku otpornost na atmosferilije, neovisno o pH otopine. Iznenadujući dio je što su uzorci pokazali veći gubitak mase prilikom ispitivanja u destiliranoj vodi, nego u otopini sumporne kiseline, iako je dokazano kako su stijene bogate CaCO_3 i MgCO_3 iznimno osjetljive na kisele okoliše (Gupta i Ahmed, 2007). Obzirom da su razlike između ispitivanja minimalne, ovo može biti stvar slučajnosti ili posljedica oblikovanja uzoraka u kocke umjesto u sferične oblike.

Nedovoljnost ovog ispitivanja i krnjost rezultata vidi se u činjenici da su upravo sulfati iz kiselih kiša imali ključnu ulogu u degradaciji litotamnijskog vapnenca na zagrebačkoj katedrali, dok je zagrijavanje i smrzavanje vode u porama kamena imalo manji utjecaj (Pollak, 1993), iako ispitivanja u ovom radu pokazuju drugačije.

Ipak, radi se o kontroliranim laboratorijskim istraživanjima, koja predviđaju relativno kratkoročno ponašanje kamena i u kojima je, trenutno, nemoguće postići kompleksnost atmosferskih uvjeta niti kvantificirati klimatske promjene (Hamilton i sur., 2009). Potrebno je

uključiti brojne parametre koje podrazumijeva današnje atmosferske uvjete kako bi ova ispitivanja bila vjerodostojna.

Kisela kiša nastaje kada se oksidi sumpora, dušika i ugljika otope u padalinama ili se inkorporiraju u smog. Zbog prekomjernog sagorijevanja fosilnih goriva, razine glavnih stakleničkih plinova dosežu rekordne razine i danas (URL 2). Porast temperature u Europi je više nego dvostruko veći od globalnog prosjeka te je u razdoblju od 1991. – 2021. godine došlo do znatnog rasta temperature po prosječnoj stopi od oko 0,5 °C po desetljeću (URL 2). Osim porasta temperature, zabrinjavajuće su i nagle temperaturne promjene. Hrvatska nije iznimka te se ona kao i ostale zemlje Sredozemlja zagrijava brže od ostatka svijeta te se to zagrijavanje očituje u svim godišnjim dobima. Posljedično svaki porast stupnja temperature znači 6 – 7 % više vlage (URL 3). Osim što je kamen osjetljiv na nagle i velike promjene temperature, mokra površina kamena koja je prouzrokovana viškom vlage predstavlja katalizator reakcija koje dovode do kemijskog uništenja. Na isti katalizatorski način djeluje visoka temperatura i povećana insolacija (Hamilton i sur., 2009). Povećanjem vlage, porozne vrste kamena, kao što su travertin, litotamnijski vapnenac i litavac imaju mogućnost jačeg zasićenja vodom što dovodi do moguće dezintegracije pod utjecajem mraza, ali i veće zasićenosti vlagom koja podupire i razvoj bakterija, gljiva, vegetacije itd. (Hamilton i sur., 2009). Povećanje vlage podrazumijeva i više padalina, koje na kamen djeluju mehanički, ali i kemijski u slučaju kiselih kiša. Dakle, povećanje temperature i njene nagle fluktuacije, povećanje vlage te time i padalina predstavljaju promjenu u parametrima koji pouspješuju mehaničku i kemijsku dezintegraciju arhitektonsko-građevnog kamena. Ovakvi atmosferski uvjeti, proizašli iz antropogenog djelovanja, sve više utječu na uništavanje kulturne baštine te ih je potrebno u skladu s time ispitivati te neprestano usavršavati ove metode, koje su zasada, veoma ograničene.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje prirodnog kamena u svrhu uporabe kao arhitektonsko-građevnog kamena je izuzetno bitno, kako zbog financijske isplativosti tako i zbog očuvanja kulturne baštine. U ovom radu ispitivana su tri varijeteta vapnenca, česta u izgradnji građevina grada Zagreba; litavac, litotamnijski vapnenac i travertin. Litavac i litotamnijski vapnenac, prethodno eksploatirani iz kamenoloma Bizek na jugozapadnim obroncima Medvednice, su se u većini ispitivanja, pokazali nepostojanima, dok je travertin iz Tivolija (Italija) pokazao najveću otpornost na atmosferilije. Litavac je pokazao nešto slabiju otpornost od litotamnijskog vapnenca, izuzev na ispitivanje otpornosti na mraz. Ispitivanje otpornosti na kisele kiše je rezultiralo visokim *Slake*

Durability Index-om sva tri varijeteta, iako su upravo kisele kiše razlog jake degradacije ova tri kamena korištena na Zagrebačkoj katedrali.

Rezultati ukazuju na kontradikcije procesa u vanjskom okolišu i laboratoriju, što se može smatrati pokazateljem manjkavosti ovakvih ispitivanja. Potreba za unaprijeđenjem i ažuriranjem normi za ispitivanje prirodnog kamena je sve bitnija zbog utjecaja atmosferilija koji su dijelom klimatskih promjena s kojima se moderno društvo suočava, posebice u urbanim područjima. To nije nimalo jednostavno jer je klimatske promjene teško kvantificirati te je teško uključiti ogroman broj faktora i varijabli koje realni atmosferski uvjeti podrazumijevaju. Ovo je problematika koja će se morati riješiti kako bi očuvali kulturno, povijesno i umjetnički bitne spomenike koji predstavljaju ljude toga prostora, ali i geološke prostore koji su nekoć postojali. Umjesto kratkoročne financijske isplativosti i ovaj spektar ljudske djelatnosti bi se trebao preusmjeriti na dugoročnu isplativost radi očuvanja baštine kako bi i buduće generacije u njoj mogle uživati.

6. LITERATURA

- Basso, D., Vrsaljko, D., Grgasović, T. (2008). The coralline flora of a Miocene maerl: the Croatian "Litavac". *Geologica Croatica*, 61(2–3), 333–340.
- Crnković, B. (1992). Restauratorski radovi na Zagrebačkoj katedrali. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1–2, 3, 19–21.
- Crnković, B., Poggi, F. (1995). Travertine the restoration stone for the Zagreb Cathedral. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 7, 77–85.
- Fio Firi, K., Maričić, A. (2020). Usage of the Natural Stones in the City of Zagreb (Croatia) and Its Geotouristical Aspect. *Geoheritage*, 12, 62.
- Foretić, D. (2019): Trideset godina obnove zagrebačke katedrale. *Klesarstvo i graditeljstvo*, XXIX, 1–2, 34–53 str.
- Franklin, J.A., Chandra, R. (1972). The slake-durability test. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences of geomechanics Abstracts*, 9, 3, 325–328. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(72\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0148-9062(72)90001-0)
- Gupta, V., Ahmed, I. (2007). The effect of pH of water and mineralogical properties on the slake durability (degradability) of different rocks from the Lesser Himalaya, India. *Engineering Geology*, 95, 3–4, 79–87.
- Hamilton, R., Kucera, V., Tidblad, J., Watt, J. (2009). The Effects of Air Pollution on Cultural Heritage. Springer US, 306 str. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84893-8>

- Jeziđić, H. (2022). Povijesni pregled dobivanja kamenog materijala za potrebe izgradnje zagrebačke katedrale. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 38 str. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:737348>
- Klaić, M. (2011). Prijenosni stroj za graviranje kamena. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 65 str. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:947436>
- Maričić, A., Briševac, Z., Hrženjak, P., Jeziđić, H. (2023). Natural building stone in the construction and renovation of the Zagreb Cathedral. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 38(3), 29–42. <https://doi.org/10.17794/rgn.2023.3.3>
- Monyakeng, G.M. (2022). Slake Durability Test. Botswana International University of Science and Technology, 11 str. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11114.59842>
- Pentecost, A. (2005) Travertine. Springer-Verlag, Berlin, 445 str.
- Perić, M. (2016). Litofacijesi područja Podsusedsko Dolje-Bizek-Ivanec Bistranski na Medvednici (Diplomski rad). Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 67 str. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:017198>
- Pollak, D. (1993). Utjecaj sulfatnokisele kiše na litotamnijski vapnenac ugrađen u galeriju Zagrebačke prvostolnice. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 54 str.
- Rodríguez, I., Ortiz, A., Caldevilla, P., Giganto, S., Búrdalo G., Fernández-Raga, M. (2023). Comparison between the Effects of Normal Rain and Acid Rain on Calcareous Stones under Laboratory Simulation. *Hydrology*, 10, 13 str. <https://doi.org/10.3390/hydrology10040079>
- Šikić, K. (ur.) (1995). Geološki vodič Medvednice, Zagreb: Inst. geol. istr. Zagreb i INA – Industrija nafte d.d. Zagreb, 199 str.
- Šikić, K., Basch O., Šimunić A. (1978). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Zagreb: Inst. geol. istr. Zagreb.

WEB IZVORI:

URL 1: <http://geoloskasetnjazagreb.com/> (pristupljeno 04. 09. 2023.)

URL 2:

https://meteo.hr/objave_najave_natjecaji.php?section=onn¶m=objave&el=priopcenja&daj=pr06112022 (pristupljeno 04. 09. 2023)

URL 3:

https://meteo.hr/objave_najave_natjecaji.php?section=onn¶m=objave&el=priopcenja&daj=pr21072023 (pristupljeno 04. 09. 2023)