

HRVATSKI RESTAURATORSKI ZAVOD

SLUŽBA ZA NEPOKRETNU BAŠTINU

**POMORSKI I POVIJESNI MUZEJ
HRVATSKOG PRIMORJA RIJEKA**

(GUVERNEROVA PALAČA)

MRAMORNA DVORANA

**ELABORAT
KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKIH
ISTRAŽIVANJA I RADOVA**



Zagreb , svibanj 2015.



PODACI O PROJEKTU

NARUČITELJ PROJEKTA:

POMORSKI I POVIJESNI MUZEJ HRVATSKOG PRIMORJA RIJEKA
Ravnateljica: dr. sc. Tea Perinčić

IZVODITELJ PROJEKTA:

HRVATSKI RESTAURATORSKI ZAVOD

Ravnatelj: Mario Braun, prof.

Služba za nepokretnu baštinu

Boris Mostarčić, dipl.ing.arh., pročelnik službe za nepokretnu baštinu

Odjel za kamenu plastiku

Ivan Jengiće, viši konz.-rest., voditelj Odjela

Voditelj istraživanja:

Osanna Šašinka, konz.-rest.

Konzervatorsko-restauratorska istraživanja:

Osanna Šašinka, konz.-rest.,

Ronina Rukonić, konz.-rest.

Fotodokumentiranje:

Osanna Šašinka, konz.-rest.

Određivanje mjesta uzorkovanja: Osanna Šašinka, konz.-rest.

Dijagnostička ispitivanja, analize materijala:

Prirodoslovni laboratorij Hrvatskog restauratorskog zavoda

dr. sc. Domagoj Mudronja, dipl. ing. geologije (voditelj laboratorija)



REZULTATI ISTRAŽIVANJA I PRIJEDLOZI SMJERNICA ZA OBNOVU

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	3
2. OPIS ZATEČENOG STANJA.....	4
2.1. POVRŠINSKE NASLAGE	4
2.2. ŠTETNE SOLI PRISUTNE U KAMENU.....	5
2.3. FIZIČKA/MEHANIČKA OŠTEĆENJA I RANIJE INTERVENCIJE.....	9
3. ISTRAŽNI RADOVI.....	16
3.1. DOKUMENTACIJA I DIJAGNOSTIČKA ISPITIVANJA ZATEČENOG STANJA OBJEKTA.....	16
3.2. PROBE ČIŠĆENJA MRAMORA OD PATINA I NEVEZANIH NEČISTOĆA	18
3.3. PROBE UKLANJANJA RANIJIH INTERVENCIJA.....	23
3.4. PROBE UKLANJANJA KORODIRANIH ELEMENATA.....	24
4. PRIJEDLOG KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKIH RADOVA:	25
5. NAPOMENA:	29
6. TROŠKOVNIK ZA KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKE RADOVE NA MRAMORNOJ OPLATI MRAMORNE DVORANE:	30
7. PRILOG:	33
- REZULTATI LABORATORIJSKIH ANALIZA	



1. UVOD

Konzervatorsko-restauratorska istraživanja Mramorne dvorane u Guvernerovoj palači tj. u Pomorskom i povijesnom muzeju Hrvatskog primorja u Rijeci započela su pozivom ravnateljice dr.sc. Tee Perinčić Hrvatskomu restauratorskom zavodu, upućenim krajem 2014. godine i stručnim uvidom djelatnika HRZ-a u zatečeno stanje objekta.

Temeljem tog uvida u HRZ-u je izrađen prijedlog s troškovnicima istražnih i preliminarnih konzervatorsko – restauratorskih radova na Mramornoj dvorani Guvernerove palače te su potom u veljači 2015. potpisani ugovori o izvođenju istih (Ugovor U-19 i U-20) između Pomorskog i povijesnog muzeja Hrvatskog primorja Rijeka i Hrvatskog restauratorskog zavoda.

Spomenuta istraživanja i preliminarni konzervatorsko – restauratorski radovi izvedeni su nastavno na već izrađeni Elaborat Hrvatskog restauratorskog zavoda iz 2006. godine (*Elaborat konzervatorsko-restauratorskih radova*, HRZ, Zagreb, 2006.), čime su proširena i dopunjena nekadašnja saznanja do kojih se došlo prethodnim istraživanjima.

Naime, arhitektonsko snimanje postojećeg stanja izvedeno je u travnju 2006. od strane Hrvatskog restauratorskog zavoda, a iste je godine izrađen i Elaborat sveukupnih konzervatorsko-restauratorskih radova, čiji dio je i sažeti prijedlog radova s općenitim troškovnikom.

Nedavni poziv naručitelja odnosio se na provedbu konzervatorsko-restauratorskih istraživanja i preliminarnih radova na kamenoj plastici Mramorne dvorane te na izradu dokumentacije koja će poslužiti kao osnova za temeljitiju analizu te isto tako kao detaljnija podloga za konzervatorsko - restauratorske radove na sanaciji kamenih elemenata oplata u Mramornoj dvorani.

Recentna istraživanja i preliminarni radovi izvedeni su od veljače do svibnja 2015. godine. Tijekom istraživanja i probnih radova izvela su se sondiranja gradbenih materijala, probe čišćenja mramorne površine, uklanjanje željeznih elemenata, uzorkovanje mramora i žbuke te laboratorijske analize.

Rezultat svega je ovaj elaborat koji uz opisnu dokumentaciju i fotodokumentaciju zatečenog stanja, rezultate konzervatorsko- restauratorskih istraživanja sadrži prijedlog i dinamiku budućih konzervatorsko-restauratorskih radova na kamenu kao i troškovnik istih.

Bivša Guvernerova palača, sada sjedište Pomorskog i povijesnog muzeja Hrvatskog primorja u Rijeci, nepokretno je kulturno dobro najviše kategorije, pod zaštitom.



2. OPIS ZATEČENOG STANJA

Temeljitim vizualnim pregledom stanja kamena prije početka konzervatorsko-restauratorskih zahvata određeni su glavni tipovi oštećenja i onečišćenja.

Tablica 1. Glavni tipovi oštećenja i onečišćenja na mramoru

1	Površinske naslage
2	Soli prisutne u kamenu
3	Fizička/mehanička oštećenja i neprikladne ranije intervencije

2.1. POVRŠINSKE NASLAGE

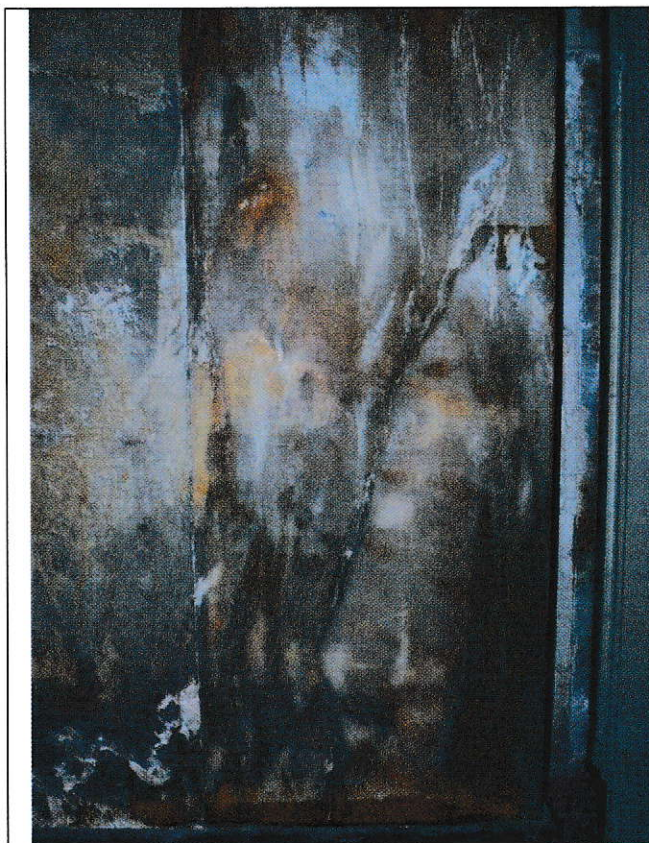
Na površini kamena utvrđeno je postojanje patina, i nevezanih prljavština.

Patine daju neuredan izgled mramoru. Tonovi patina su zagasiti a boja mramora se mijenja u sivkaste do smeđkaste nijanse. Ova se onečišćenja uočavaju ponajprije na bijelom mramoru (vjerojatno Bianco Calcatta), te na dominirajućem mramoru (vjerojatno Giallo Siena).

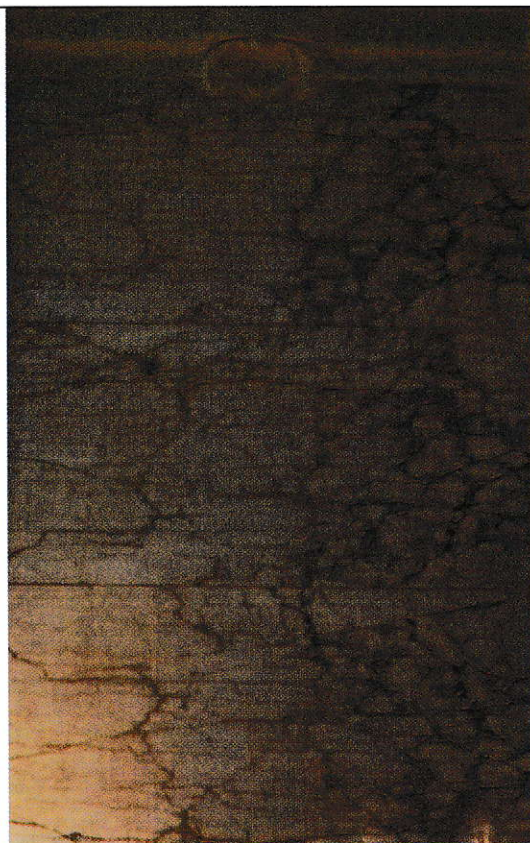
Kako bi se ustanovio sastav patine na mramoru uzet je uzorak mramora donje profilacije (vjerojatno Rosso Sicilia) na istočnoj strani sjevernog zida. Nakon provedenih ispitivanja FT-IR-om te kemijskom analizom, ustanovljeno je da uzorak sadrži prirodnu organsku supstancu – najvjerojatnije vosak, kalcij karbonat (CaCO_2) i kalcij sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Nevezane prljavštine nalazimo kao sloj prašine i taloženih naslaga iznad mramornih površina, a u većem dijelu vezane za površinske patine. Na istočnom zidu, bočno od izlaznih vrata nalazimo tamnije fleke masne konzistencije i teksture. Takva zaprljanja nalaze se mjestimično i na drugim dijelovima mramorne oplate.

Onečišćenja taložena na površini mramora potrebno je u cjelovitosti ukloniti kako bi se vratio originalan izgled mramora. Također je potrebno ukloniti sloj voska koji zadržava nevezane prljavštine, a ujedno zatvara porni prostor prirodnog kamena sprečavajući migraciju soli te posljedično uzrokujući mehanička oštećenja poput pucanja, listanja i osipavanja kamena.



Sl. 1 Sive površinske patine na mramoru Giallo Siena na istočnom zidu



Sl. 2 Smeđkaste patine na mramoru Bianco Calcatta na južnom zidu

2.2. ŠTETNE SOLI PRISUTNE U KAMENU

Ispitivanjima je utvrđeno prisutnost štetnih vodotopljivih soli u kamenu i žbuci i to u štetnim koncentracijama (prema smjernicama austrijske norme ÖNORM B 3355-1, Vorschlag 13. Juni 1994.). Kvantitativnim kemijskim analizama utvrđene su sljedeće vrijednosti:

Tablica 4. Rezultati kvantitativnih kemijskih analiza vodotopljivih soli

	Mramor	Sloj žbuke do mramora	Stražnji sloj žbuke
Kloridi, Cl ⁻	0,02% - 0,11%	0,01%	0,03% - 0,07%
Sulfati, SO ₄ ²⁻	0,18% - 1,60%	4,80% - 5,26%	0,37% - 1,79%
Nitrati, NO ₃ ⁻	0,13% - 0,25%	0,05%	0,05% - 0,13%
Hidrogenkarbonati, HCO ₃ ⁻	0,30% - 0,33%	0,18% - 0,26%	0,24% - 0,32%

Stručnjaci Prirodoslovnog laboratorija Hrvatskog restauratorskog zavoda na temelju rezultata provedenih analiza soli ustanovili su visoku koncentraciju sulfata, te prisutnost klorida i



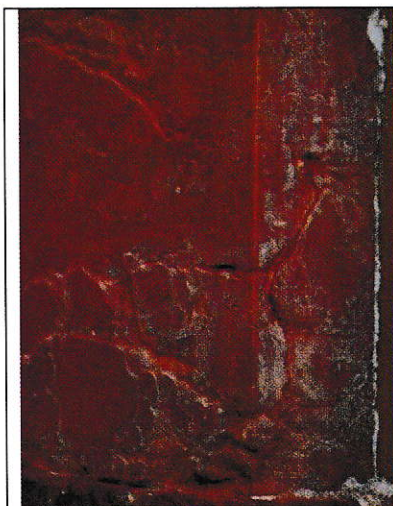
nitrata u štetnoj koncentraciji. Dokazana je također povišena koncentracija natrijeva hidrogenkarbonata. Soli su zastupljenije u žbukama, i to na istočnom i zapadnom zidu.

Prašasto osipanje kamena prvi je pokazatelj prisutnosti soli u kamenu, a uočava se posebice u donjim zonama mramorne oplata. Ovom vidu oštećenja najviše je zahvaćen mramor Rosso Sicilia, a mjestimično se uočava na mramoru Rosso Verona (oljuštene površine na donjim dijelovima pilastara) te Giallo Siena.

Posljedica je to ritmičkih/sukcesivnih kontrakcija i pritiska koji soli vrše na stijenske pora kamena otapanjem, migracijom i kristalizacijom neposredno ispod njegove površine. Izlaženjem vlage kroz pore u kamenu i isparavanjem u atmosferu, topljive soli zaostaju na i ispod površine kamena. Prosušivanjem se kristaliziraju, a nove količine soli povećavaju postojeće kristale. Rast kristala soli u porama kamena stvara pritisak, a kada kristalizacijski tlakovi dosegnu veću vrijednost od čvrstoće kamena dolazi do razaranja njegove strukture u vidu praškastog osipanja, listanja, ljuskanja te pucanja i odlamanja dijelova mramora.

Proces isoljavanja manifestira se kao nakupine bijelih efluorescencija na mjestima oštećenja. Ove soli su većim dijelom migrirale kapilarnom vlagom iz tla, a obzirom na blizinu mora vjerojatno su se kloridi nošeni vjetrom ili kao aerosol taložili na površine kamena.

Oštećenja uzrokovana efluorescencijom štetnih soli se uočava do 186 centimetara visine.



Sl. 3 Oštećenja uzrokovana solima – detalj



Sl. 4 Osipavanje površinskog sloja - detalj na sjevernom zidu

Izvor soli su i neadekvatni građevni materijali. Izvorne žbuke na kojima su lijepljene mramorne oplata imaju veliki postotak topljivog dijela (vapneno vezivo) u odnosu na netopljivi dio (punilo), gdje je postotak veziva viši od 98 %. Materijal je mekane teksture i nalik je na



kredu. Obzirom na veću količinu sulfata prisutnoj u žbuci vjerojatno se radi o mineralnom gipsu. Gips nastaje kemijskim reakcijama iz sumpora, a koji s vodom daje jaku sulfatnu kiselinu. Ona razara vapnenac - kalcijev karbonat i pretvara ga u slabo topivi kalcijev sulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mineralni gips). Radi neposredne blizine taj se mineral taloži u porama kamena, a kako ima dvostruko veći molarni volumen od kalcijeva karbonata, kristalizacijom u pornome prostoru kamena izaziva visok hidratacijski tlak koji uzrokuje razaranje kamena (ljuskanje te praškasto osipanje).



Sl. 5 Soli razaraju strukturu mramora, ljuskanje i praskasto osipanje – detalj na sjevernom zidu



Sl. 6 Degradacija mramora Rosso Sicilia uzrokovana solima- detalj na sjevernom zidu



Sl. 7 Razlistavanje površine mramora Rosso Verona – detalj na sjevernom zidu



Sl. 8 Degradacija površine mramora Rosso Verona – detalj na sjevernom zidu

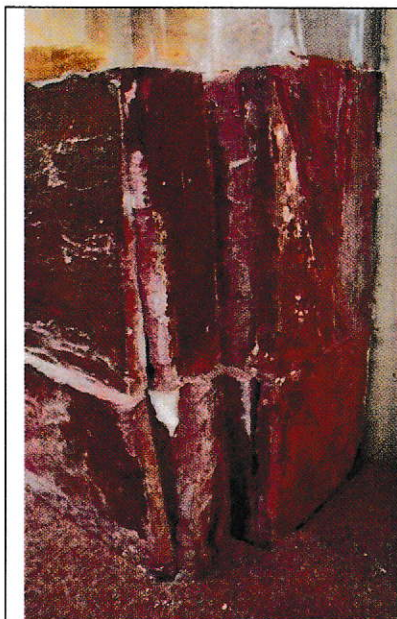


2.3. FIZIČKA/MEHANIČKA OŠTEĆENJA I RANIJE INTERVENCIJE

Fizička/mehanička oštećenja kamena mogu se podijeliti u dvije skupine prema uzročnicima: oštećenja uzrokovana prirodnim faktorima i oštećenja uzrokovana destruktivnim djelovanjem čovjeka.

U fizička/mehanička oštećenja uzrokovana prirodnim faktorima spada degradacija kamena uzrokovana ili pak katalizirana od različitih prirodnih pojava poput spomenutih štetnih djelovanja soli i temperaturnih promjena. Mramorne oplate u dvorani su također oštećene djelovanjem gravitacijskih sila.

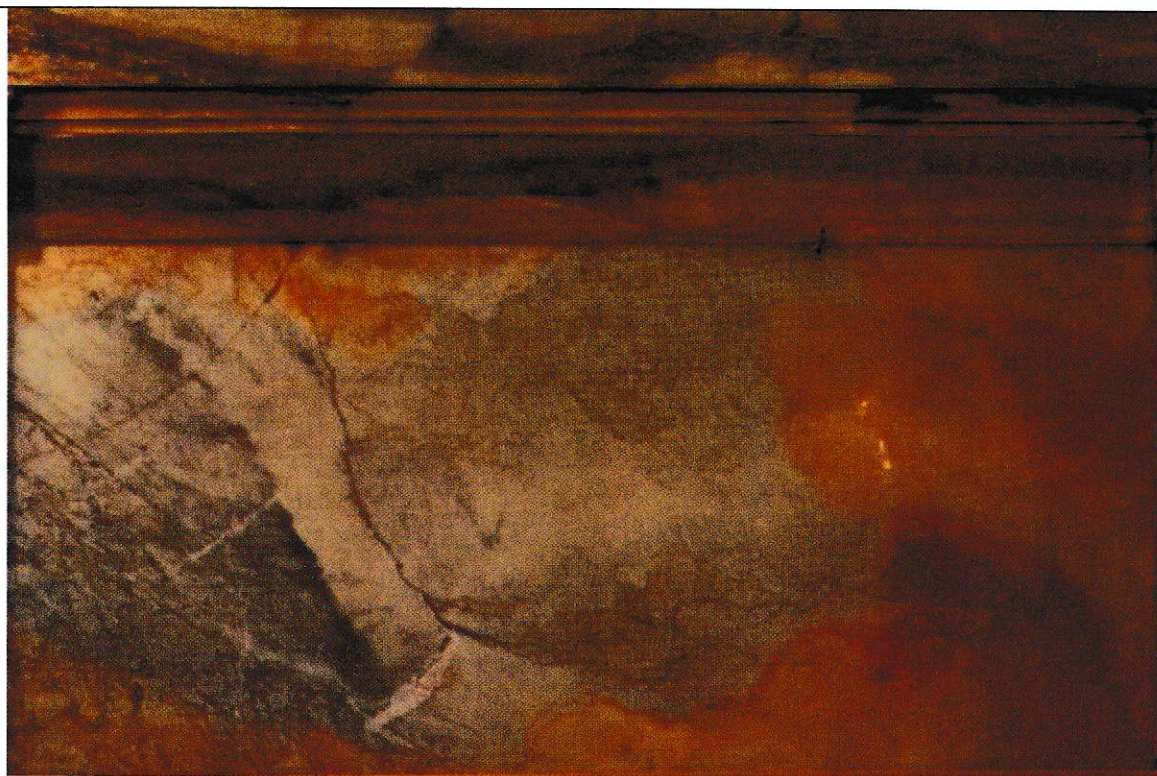
Gravitacijske sile utječu na dio mramorne oplate radi same nehomogene strukture i čvrstoće kamena prošaranog venama. Obzirom da su ugrađene ploče debele samo dva centimetra vrlo su krhke te djelovanjem dugotrajnog opterećenja gornjim dijelovima građevine počinju ranije propadati. To se manifestira u obliku mreže pukotina orijentiranih pretežno onako kakva im je bila orijetacija još u kamenolomu. Obzirom da su sljubnice između ploča jako uske dolazi do vršnih opterećivanja utjecajem gravitacijskih sila. Ovakva oštećenja su uočljiva ponajprije uzduž donjeg profiliranog vijenca (mramor Rosso sicilia) u visini od 45 centimetara. Osim što su soli oslabile mramor u vidu ljuštenja cijelih površina, ploče su se odvojile od podloge tvoreći „trbuh“, a mjestimično je kamen popucao te se odlomio.



Sl. 9 Djelovanjem gravitacijskih sila, vlage i soli na mramor



Sl. 10 Pucanje i odlamanje djelovanjem gravitacijskih sila



Sl. 11 Strukturna oštećenja – pukotine na mramoru Giallo Siena na južnom zidu



Sl. 12 Pukotina uzrokovana gravitacijskim silama na oslabljen mramor Rosso Sicila



Osim same težine kamenih blokova koji tvore građevinu, statička postojanost poremećena je obzirom da su mramorne ploče lijepljene na mekanu podlogu. Konzistencija vapnene žbuke nalikuje na kredu, prhki i mekani materijal koji je vremenom popustio. Iz tog su se razloga određene ploče odvojile od podloge, a mjestimično su ispale. Pomaci lica kamenih ploča iz vertikalne ravnine zida vidljivi su na istočnom i zapadnom zidu (Grafička dokumentacija zatečenih oštećenja i onečišćenja u Elaboratu Guvernerova palača, Mramorna dvorana, 2006. HRZ.)



Sl. 13 Ploče koje su se vremenom odvojile od podloge su već ranije demontirane i uskladištene



Sl. 14 Prilikom istraživanja demontirale su se ove mramorne ploče jer su prijetile ispadanjem



Sl. 15 U žbuci prisutan fragment mramora

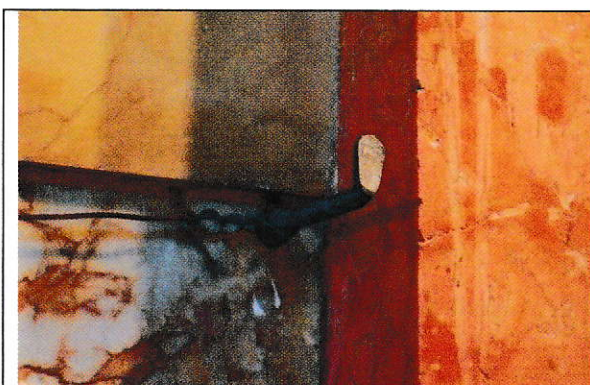


Sl. 16 Na žbuci je zaostao reljef od uklesane oznake na mramoru



Oštećenja uzrokovana destruktivnim djelovanjem čovjeka odnose se na kasnije intervencije te na nedostatak održavanja.

Ispod profiliranog vijenca, u središnjoj osi zidova su naknadno pozabijeni čavli. Služe kao nosači za eventualan izložbeni materijal (slike, plakati i sl.) koji nije predviđen za ovu dvoranu. Osim što estetski narušava dojam dvorane, željezo je štetno za mramor jer je podložno koroziji. U prisutnosti vlage povećava volumen, zbog čega raste pritisak na stijenkama utora u kojem se element nalazi, što dovodi do pucanja kamena. Iako su željezni čavli sidreni u drveni materijal koji ima sposobnost amortizirati dio pomaka u strukturi, to nije dovoljno osiguranje za sprečavanje takvog oštećenja.



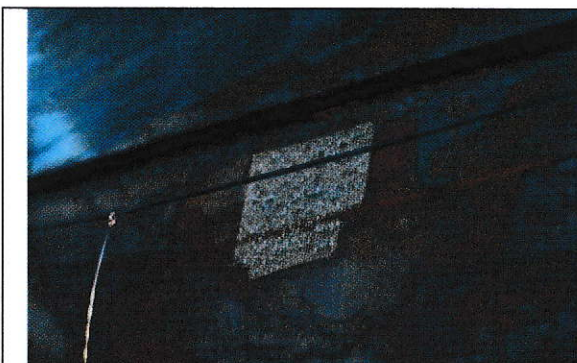
Sl. 17 Željezna žica vezana za željezni čavao



Sl. 18 Željezni element ugrađen u drvenu posteljicu

Na mramornoj oplati su zaostali zalijepljeni komadi raznih vrsta selotejpa, a koji su najvjerojatnije služili da pričvrste izložbeni materijal.

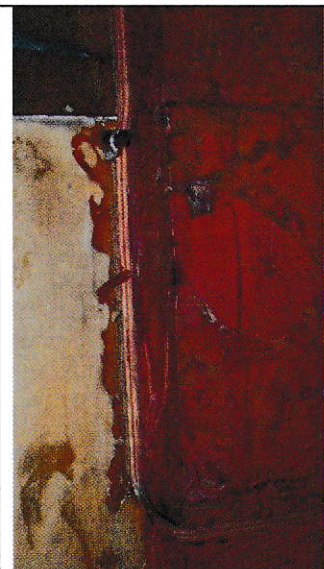
Kitovi i ljepljiva kojima su pričvršćeni kablovi za struju nagrđuju mramornu oplatu. Kablovi su provedeni iznad mramornih ploča, a lijepljeni su tamnim kitovima na neuredan način, da i do nekoliko centimetara prekrivaju mramorne površine.



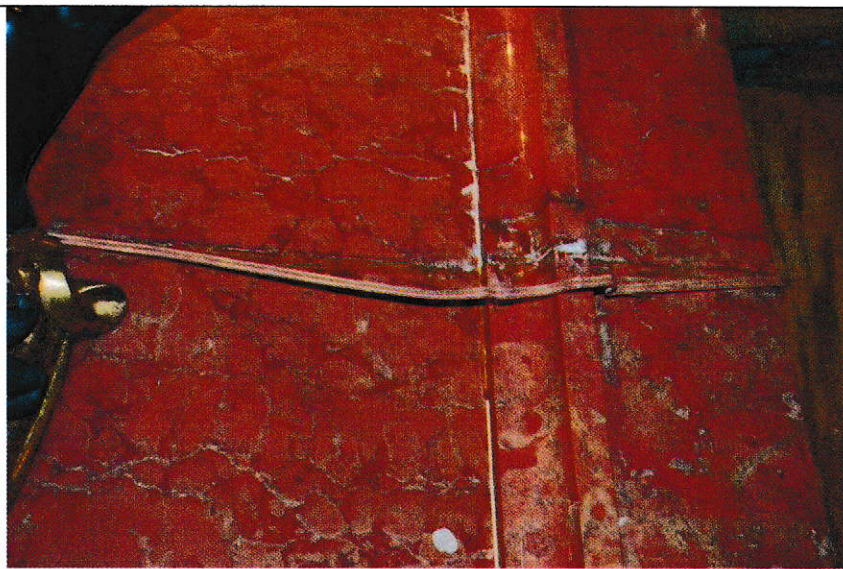
Sl. 19 Selotejp na mramornoj oplati



Sl. 20 Selotejp ispod željeznog čavla



*Sl. 21 Kitom pričvršćen
kabel za struju*



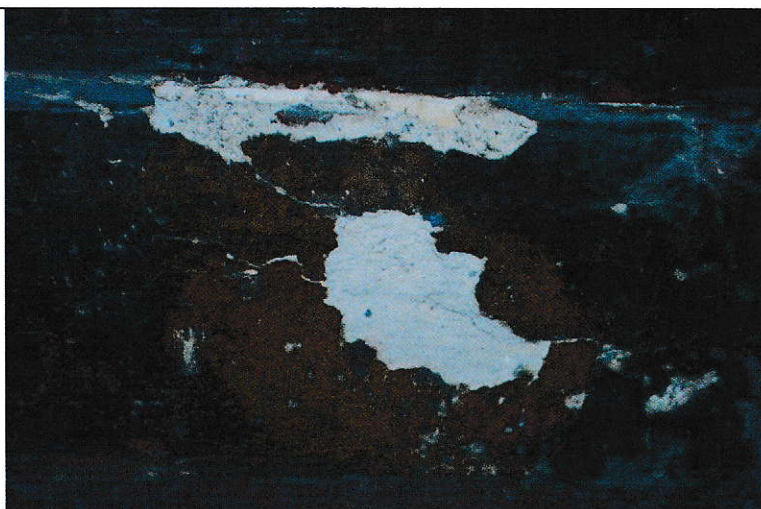
*Sl. 22 Odlijepjeni kabel za struju koji prelazi lice mramora. Zaostali kit
narušava estetsku vrijednost mramora*

Kitovima su također podljepljivane strukturne pukotine u kamenu. Vremenom je materijal izgubio elastičnost pa je popucao, a bojom i teksturom odudara od ostatka površine. Mjestimično su takve intervencije odrađene neuredno pa kit vidno prelazi na lice mramornih površina.

U naknadnim reparativnim radovima sitne lakune u mramoru su ispunjavane pigmentiranim žbukama. Ove manje zakrpe se teže uočavaju, za razliku od većih zakrpa na donjem profiliranom vijencu gdje su zakrpe trošne.



*Sl. 23 Zatečena domodelacija
sitnih oštećenja na mramoru
Rosso Verona – detalj*



*Sl. 24 Rekonstrukcija nedostajućeg dijela donje profilacija
mramora Rosso Sicilia – Oštećeni dijelovi zapune otkrivaju
strukturu žbuke*



Obzirom da je površina donjeg vijenca (mramor Rosso Sicilia) oljuštena i tonski izbledila, u naknadnoj intervenciji je mramor nestručno obojan pastoznim nanosom. Izgled odudara bojom i teksturom od originalne površine sjajnog poliranog mramora, prošaran bijelim venama.

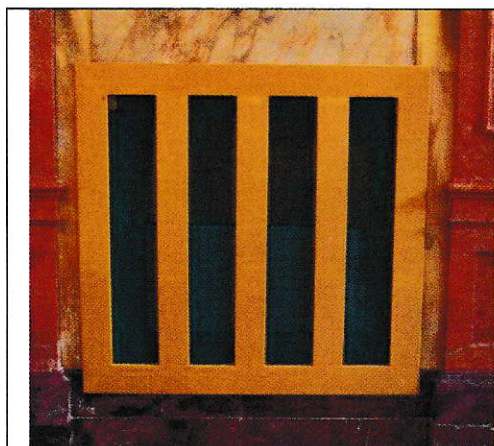


Sl. 25 Diskoloracija površine mramora Rosso Sicilia uzrokovana solima, u većem je dijelu mramor naknadno obojan



Sl. 26 Ljuskanje boje sa mramora Rosso Sicilia

Na sjevernom zidu, između bočnih i ugaonih polu-pilastra do visine od 186 centimetra, su ugrađena dva radijatora. Mramorne ploče donjeg vijenca ispod radijatora na istočnom dijelu zida je oštećena. Površina vijenca je poprilično izlomljena. Djelomično su sačuvani fragmenti mramora.



Sl. 27 Maska radijatora narušava estetski dojam dvorane

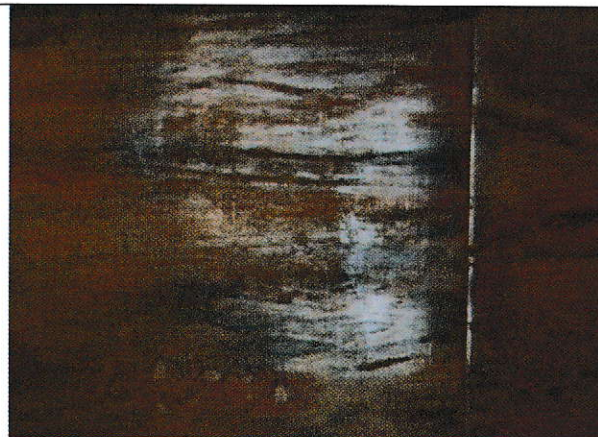


Sl. 28 Odlomljen mramor usljed montaže radijatora na istočnom dijelu sjevernog zida

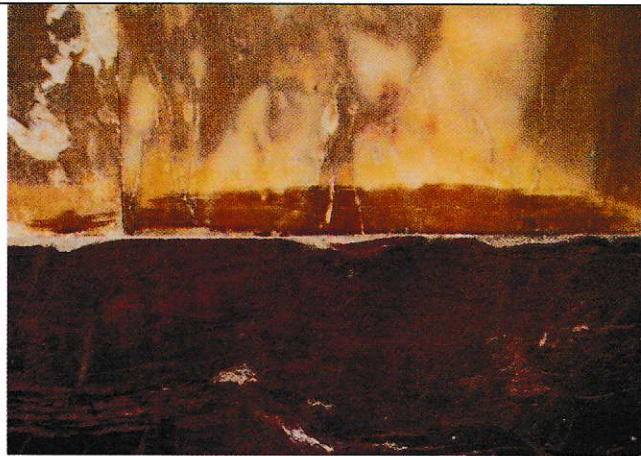
Ostala zaprljanja na kamenu uzrokovana su nedostatkom održavanja ili pak neispravnim intervencijama. Zaostali voskovi, razne boje, ljepila ili tragovi čišćenja neispravnim sredstvima uočavaju se na kompletnim površinama mramora.



Sl. 29 Površinske prljavštine nastale neispravnim korištenjem mramora



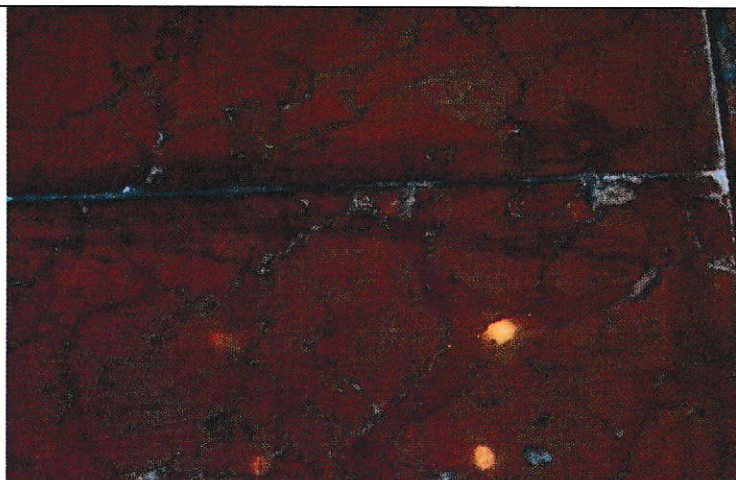
Sl. 30 Tragovi čišćenja mramora neispravnim sredstvima



Sl. 31 Zaostali tragovi ljeplila – detalj istočnog zida



Sl. 32 Vosak na mramoru Rosso Verona



Sl. 33 Onečišćenje namjestu sljubnice na mramoru Rosso Verona na sjevernom zidu



Sl. 34 Domodelacija nedostajućih dijelova pigmentiranim mortom



3. ISTRAŽNI RADOVI

3.1. DOKUMENTACIJA I DIJAGNOSTIČKA ISPITIVANJA ZATEČENOG STANJA OBJEKTA

Restauratorsko-konzervatorskim zahvatima prethodi čitav niz radova koji za cilj imaju dokumentiranje i dijagnosticiranje zatečenog stanja objekta.

Tablica 7. Radovi koji predhode konzervatorsko-restauratorske zahvate

1	Grafičko dokumentiranje oštećenja i onečišćenja na temelju arhitektonskih nacрта postojećeg stanja
2	Izrada detaljne fotodokumentacije postojećeg stanja
3	Dijagnostička ispitivanja i istražni radovi
4	Laboratorijska istraživanja
5	Izrada pisane dokumentacije

U razdoblju od 10. ožujka do 23. ožujka 2015. stručni tim Hrvatskog restauratorskog zavoda proveo potrebna ispitivanja na terenu. U istraživanjima su sudjelovali: Osanna Šašinka - voditelj konzervatorsko-restauratorskih radova, Ivan Jengiđ - voditelj Odjela za kamenu plastiku u Zagrebu, i Ronina Rukonić – konzervator-restaurator te Domagoj Mudronja - voditelj Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

Posebna je pažnja bila posvećena strukturnim oštećenjima uzrokovanim isoljavanjem. Učinjene su građevinske sonde te se pristupilo probnim radovima čišćenja mramornih površina.

Usporedo s ovim, u Prirodoslovnom laboratoriju Hrvatskog restauratorskog zavoda ispitivali su se uzroci propadanja kamena. U svrhu ispitivanja stanja kamenih elemenata uzeti su uzorci kamena i žbuke kako bi se ispitili prisutni oblici oštećenja i onečišćenja.

Laboratorijskim istraživanjima odredile su se vrste i stupnjevi oštećenja, te uzroci propadanja/razaranja.

Rezultati laboratorijskih ispitivanja mogu se iščitati iz izvještaja u pravitku (Dodatak I: Mudronja, Domagoj; LABORATORIJSKO IZVJEŠĆE br. 138 /2015; Dodatak II: Mudronja, Domagoj; LABORATORIJSKO IZVJEŠĆE br. 141 /2015 ; Dodatak III: Mudronja, Domagoj; LABORATORIJSKO IZVJEŠĆE br. 148 /2015 o rezultatima laboratorijskih konzervatorskih istraživanja na oplati Mramorne dvorane, Guvernerova palača.)

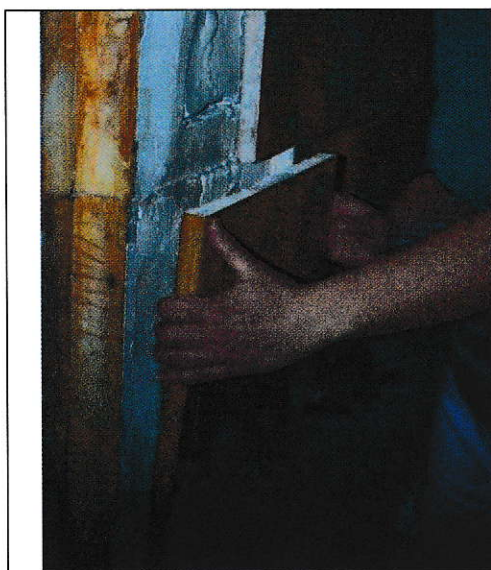


Sl. 35 Uzorkovanje soli sa mramora Giallo Siena na sjevernom zidu



Sl. 36 Uzorkovanje praškastog osipavanja sa mramora Rosso Verona na sjevernom zidu

Nakon demontaže tri nestabilnih ploča sa istočnog zida, na tom mjestu, desno od vrata su učinjene dvije sonde. Ostale tri sonde napravljene su na zapadnom (dvije) te na južnom (jedna) zidu. Sondiranjem slojeva ustanovljeno je da je ispod mramornih ploča (debljine 2 centimetara) vapnena žbuka u dva sloja različite čvrstoće. Ispod žbuke se kao građevni materijal nalazi kamen na kojem se mjestimično uočava špric nanos gašenog vapna koji se u graditeljstvu nanaša prije slojeva same žbuke. Umjesto kamenom, unutrašnji zapadni zid je građen opekom. Na sondama istočnog i zapadnog zida, žbuka netom ispod mramora je intenzivno bijele boje i nalik je na kredu, dok je na sjevernom i južnom zidu žbuka tvrđe konzistencije sa većim udjelom punila. Takva žbuka se ponavlja u drugom sloju na svim zidovima. Na istočnom zidu se također pojavljuje tanki nanos trećeg sloja žbuke, iznad samog kamena. Taj se sloj osipava jer je izgubio vezivnu komponentu.



Sl. 37 Demontaža nestabilne ploče sa istočnog zida



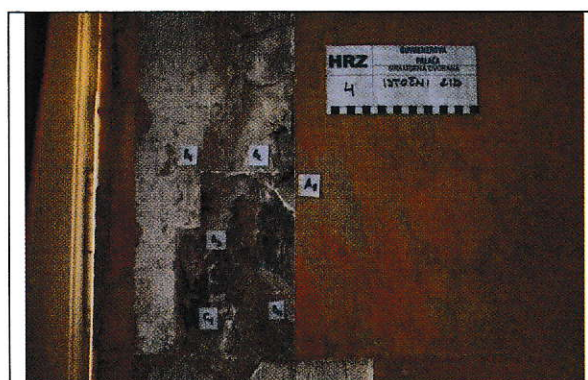
Sl. 38 Demontaža nestabilne ploče sa istočnog zida



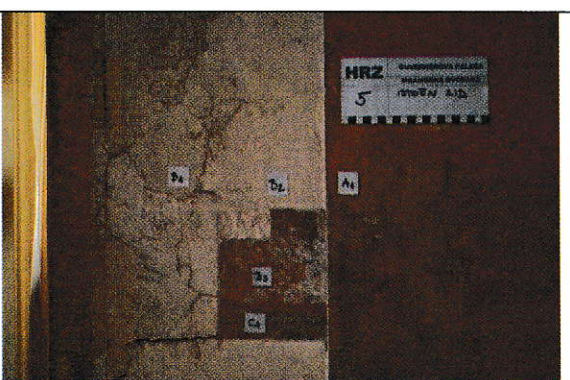
Sl. 39 Sonda na bočnom dijelu zapadnog pregradnog zida



Sl. 40 Sonda ispod odlomljenog dijela profilavije na južnom zidu



Sl. 41 Sonda na istočnom zidu



Sl. 42 Sonda na istočnom zidu

3.2. . PROBE ČIŠĆENJA MRAMORA OD PATINA I NEVEZANIH NEČISTOĆA

Probna uklanjanja neprikladnih patina i inkrustacija izvedena su:

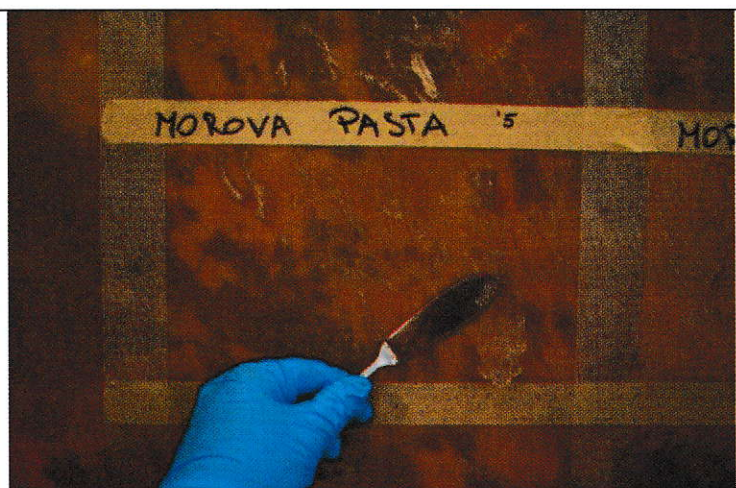
1. Steamerom
 2. Morovom pastom
 3. Monumentic-C pastom
 4. Otapalima: White spirit, Terpentin i Toluen
-
1. Odlomljeni fragment donjeg mramornog vijenca (Rosso Sicilia) je transportiran u Zagreb kako bi se izvela proba čišćenja Steamerom. Površina fragmenta bila JE prebojana bojom organskog podrijetla u jednoj od kasnijih intervencija te je bilo potrebno ukloniti ovaj sloj boje. Vodenom parom pod kontroliranim tlakom uspjelo se omekšati oslikani sloj te su se nanosi uklonili u kombinaciji sa mehaničkim dočišćavanjem skalpelima.



2. Morova pasta se sastoji od destilirane vode, NH_4HCO_3 , NaHCO_3 , EDTA, algicida i CMC-a. Pasta se nanosila na vlažan mramor (3-4 mm) te je prekrivena PVC folijom da se ne isušuje. Nakon određenog vremenskog perioda (3 minute, 5 minuta, 30 minuta, od po sat vremena razmaka do pet sati te 24 sata) pasta se uklonila drvenom špahtlom, površine su obrisane mokrom spužvom te se područje dobro isperalo vodom. Da bi se dobio zadovoljavajući rezultat dovoljan je jedan tretman nanošenja paste od 3 do 5 minuta. Područja sa jačim onečišćenjima zahtijevaju mehaničko odstranjivanje paste špatulama i skalpelima u kombinaciji sa mokrim spužvama. Ostavljanjem paste da djeluje duže od 5 minuta mramor gubi na sjaju te je štetno za kamen. Iako površine imaju i dalje glatku teksturu, one su vidno tonki svijetlije i matirane.



Sl. 43 Proba čišćenja Morovom pastom u komparaciji sa pastom Monumentic C



Sl. 44 Probe čišćenja Morovom pastom u različitim vremenskim duljinama



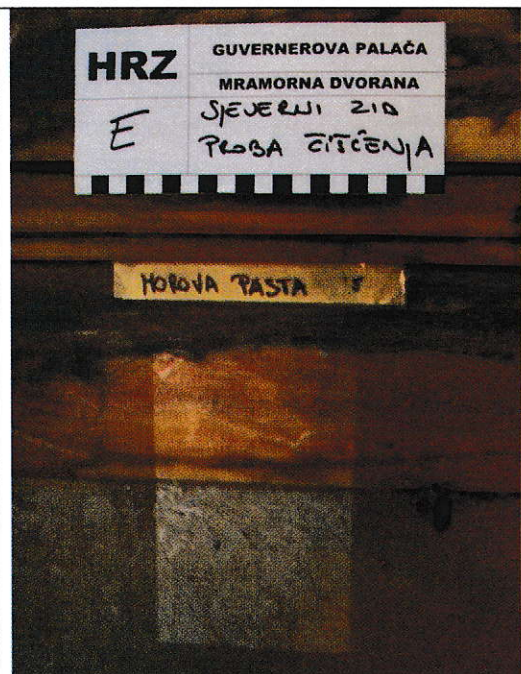
Sl. 57 Proba čišćenja Morovom pastom na sjevernom zidu, nanašanje špatulicama



Sl. 46 Nakon 3 do 5 minuta, pasta se uklanja mokrom spužvicom



Sl. 47 Rezultati čišćenja Morovom pastom



Sl. 48 Rezultati čišćenja Morovom pastom

3. Monumentique-C je koloidna pasta u kojoj je osnovna dinatrijeva sol etilendiamin tetraoctene kiseline u obliku dihidrata¹. Sastava je sličnog Morovoj pasti, ali s intezivnijim i bržim djelovanjem. Pasta je nanešena na vlažnu površinu i prekrivena PVC folijom. Ima svojstvo da želira u čvrsti film koji se strapira. Proizvođač paste je tvrtka Monumentique iz Garmisch-Partenkirchena u Njemačkoj.

Probni intervali odstranjivanja nanosa su isti kao u slučaju Morove paste. Već i nakon 3 minute odležanja paste ustanovljeno je da je preagresivna te da bi mogla oštetiti kamen erozivnim djelovanjem. Stoga se ne preporuča upotreba ove paste kod čišćenja mramornih površina u Mramornoj dvorani.



Sl. 49 Proba čišćenja patina Monumentic C pastom



Sl. 50 Usporedba reakcije paste Monumentic C sa Morovom pastom u različitim vremenskim periodima



4. Obzirom da je u laboratoriju ustanovljeno prisutnost voska na površinama mramora preporučeno je da se isti čisti otapalima. Korišten je White spirit, Terpentin i Toluen. Probe čišćenja otapalima učinjene su na istočnom i na sjevernom zidu na način da se vata natopljena u pojedinom otapalu kružno utrljavala na površine mramora. Tretman čišćenja je bio bez učinka na svih devet mjesta proba. Mjestimično, na određenim sljubnicama uočava se prisustvo neuredno nanešenog voska u malim količinama. Probama čišćenja White spiritom i Toluenom uklonio se u cijelosti sloj voska.



Sl. 51 Proba uklanjanja nečistoća Toluenom



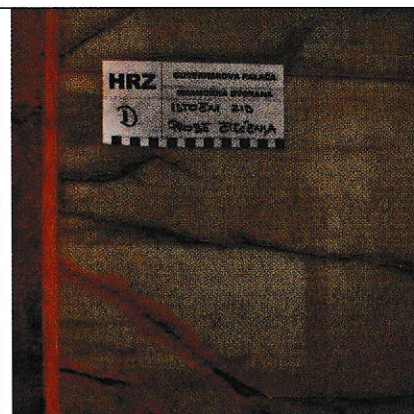
Sl. 52 Proba čišćenja mramorne površine
White Spirit-om

Preporuka: Čistiti kamen Morovom pastom, nanos ostaviti da djeluje ne duže od 5 minuta, jača zaprljanja dodatno mehanički dočistiti (špatulama, skalpelima, plastičnim četkicama), nanos ukloniti mokrim spužvama.

Temeljito isprati sve površine mramorne oplave vodom parom. Ovim postupkom bi se ujedno uklonilo dio površinskih topivih soli.



Sl. 53 Nanašanje Morove paste špatulicama



Sl. 54 Stanje nakon čišćenja
Morovom pastom kroz 3 minute



Sl. 55 Nanašanje Morove paste špatulicama



Sl. 56 Stanje nakon čišćenja Morovom pastom kroz 5 minuta

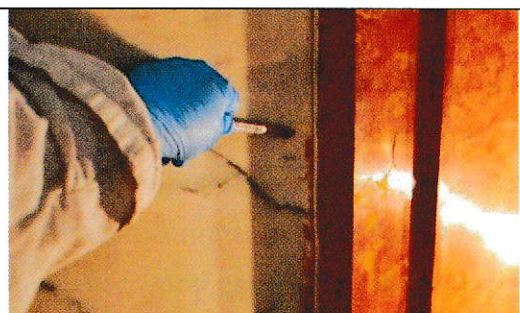


3.3. PROBE UKLANJANJA RANIJIH INTERVENCIJA

Probe čišćenja kitova i ljepila kojima su pričvršćeni kabeli struje za svjetiljke učinjene su Toluenom u kombinaciji sa mehaničkim čišćenjem špatulicama. Ova onečišćenja su se također učinkovito uklanjala Morovom pastom. Nakon 3 minute pasta je omekšala materijal koji se skalpelima lako uklonio. Preporuka: čistiti Morovom pastom sveukupne površine, pa tako i one prekrivene zakitima.



Sl. 57 Čišćenje zaostalih ljepila i zakita Toluenom i skalpelom



Sl. 58 Nakon nanašanja Morove paste zakiti se uklanjaju skalpelima

Veće pukotine na pločama su zakitane najvjerojatnije nekim poliesterskim smolana. Vremenom je materijal popustio te popucao po osnovi kamena. Obzirom da i bojom naglašava oštećeni mramor, djeluje neuredno i narušava estetsku vrijednost dvorane. Rekonstrukcije manjih oštećenja nastalih ljuskanjem površina su izvedene pigmentiranim gipsom ili vapnenim žbukama. Probe uklanjanja kitova te manjih rekonstrukcija izvedene su ručnim klesarskim alatom (dlijetima), skalpelima i plastičnim četkicama, a površine su se naknadno isprale vodom.



Sl. 59 Uklanjanje ranijih intervencija skalpelima



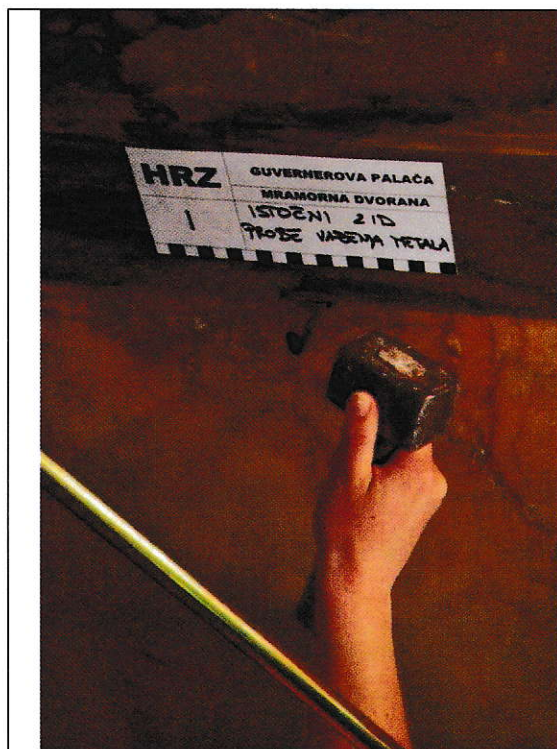
Sl. 60 Dočišćavanje zapuna plastičnim četkicama



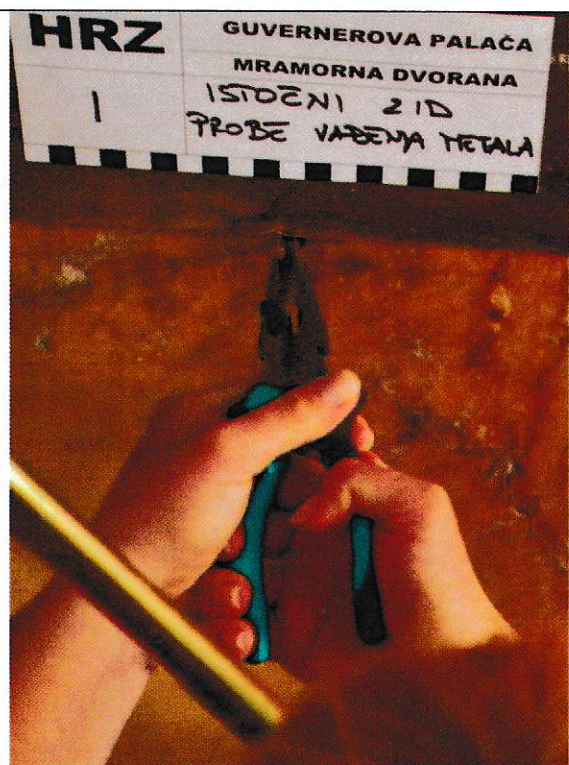
Veće zapune na donjem vijencu izvedene su u vapnenoj žbuci koja je izgubila vezivo, a gornji sloj je obojan da bi se uskladio sa bojom mramora. Proba uklanjanja zapune odrađena je na istočnom zidu, desno od vrata. Obzirom da je taj vijenac odvojen od podloge, kako bi spriječili destabilizaciju konstrukcije proba je izvedena parcijalno, tj. obzirom da se materijal trusi nije uklonjen u cijelosti.

3.4. PROBE UKLANJANJA KORODIRANIH ELEMENATA

Kako su korodirani čavli sidreni u drvo, djelovanje korozije na metal nije uzrokovao veća oštećenja na mramoru. No pitanje je vremena kada će bubrenje željeza početi stvarati pritiske na kamen te posljedično početi pucati. Iz tih je razloga potrebno ukloniti sve željezne elemente. Probe uklanjanja željeznih čavli izvedene su na istočnom zidu. Vađenje elemenata pomoću kliješta izvršeno je s lakoćom, obzirom na mekanu drvenu posteljicu. Ne predlaže se zamjena novim metalnim elementima koji bi služili za vješanje izložbenog inventara, obzirom da to nije izvorna namjena dvorane. Zaostale rupe treba zapuniti vapnenom žbukom i tonirati prema susjednim površinama.



Sl. 61 Željezni će element popustiti ako se predhodno malo pokucka čekićem



Sl. 62 Uklanjanje željeznih elemenata kliještima



4. PRIJEDLOG KONZERVATORSKO – RESTAURATORSKIH RADOVA:

Prije ili usporedo sa konzervatorsko-restauratorskim radovima potrebno je utvrditi statiku građevine te građevinskom sanacijom spriječiti daljnje pojavljivanje vlage, uzročnika većih oštećenja mramorne oplata.

1. Uklanjanje trošnih i neadekvatnih kitova i žbuka iz zakrpa i pukotina

Stare zakrpe i zakiti ukloniti će se mehanički, uz pomoć ručnih klesarskih alata, skalpela te plastičnih četkica. Površine je potrebno dobro isprati od nevezane prašine.

U koliko su postojeće rekonstrukcije manjih lakuna u mramoru postojane, nije ih potrebno uklanjati.

2. Uklanjanje željeznih elemenata

Svi željezni elementi biti će uklonjeni pomoću kliješta. Ukoliko se u jednoj rupi nalazi više elemenata potrebno ih je pažljivo izvaditi jednog po jednog. Ako se čini da su čavli vezani korozijom potrebno je lagano kuckati na bočne strane čavla kako bi se odvojili.

3. Čišćenje površine od patina i nevezanih nečistoća

Kamen čistiti Morovom pastom, nanos ostaviti da djeluje 3 minute, odnosno nikako duže od 5 minuta, jača zaprljanja dodatno mehanički dočistiti (špatulama, skalpelima, plastičnim četkicama), nanos ukloniti mokrim spužvama.

Temeljito isprati sve površine mramorne oplata vodenom parom. Ovim postupkom bi se ujedno uklonilo dio površinskih topivih soli.

Tragove voska ukloniti White spirit-om ili Toluenom.

4. Demontaža mramornih ploča

Kako je nekolicina mramornih ploča odvojena od podloge, te prijati ispadanjem, a da bi se riješio problem štetnih soli, valja demontirati ploče do visine 186 centimetara, pilastra do 165 centimetara, kao i sve nestabilne dijelove iznad te visine.



Potrebno je numerirati sve ploče kako bi se olakšao postupak vraćanja mramora na prvobitna mjesta.

Neoštećena mramorna oplata na južnom (između vrata salona za vjenčanja i zapadnog kuta) i zapadnom zidu (između zapadnog kuta i centralnog otvora) neće se demontirati, osim oštećenih dijelova mramora Rosso Sicilia, koji će biti zamijenjeni novim mramorom. Ukoliko se pri demontaži uvidi mogućnost oštećenja oplata, valja zaustaviti postupak, te pričvrstiti, odnosno spriječiti ove ploče od mogućeg ispadanja.

5. Učvršćivanje ploča koje nisu demontirane

Na mjestima gdje se ploče osjetno pomiču, ali ne prijete ispadanjem, ili ih iz drugih razloga (npr. daljnje oštećivanje ploče) nije moguće ukloniti, potrebno je spojiti ploče za podlogu tako da se injektira unutar sljubnica tekuća smjesa na bazi vapna ili tekuća epoksidna smola.

6. Desalinizacija

Kemijskom analizom prisutnosti soli u mramoru u Prirodoslovnog laboratoriju Hrvatskog restauratorskog zavoda ustanovljene su njezine štetne količine, i to klorida, sulfata, nitrata i hidrogenkarbonata. Da bi se točno odredio postupak desalinizacije potrebno je učiniti faznu analizu rendgenskom difrakcijom. Nakon analize, u koliko se ustanovi da su sve soli dobro topive u vodi, sve će se demontirane ploče odsoljavati u bazenima sa destiliranom vodom. Preostale mramorne ploče na zidu će se tretirati in situ. Nakon prvotnog čišćenja Steamerom, treba ponovno uzeti uzorke materijala te analizom utvrditi količine zaostalih soli. Ukoliko će se dokazati štetan postotak, površine će se tretirati otopinom amonijeva oksalata ili će se pristupiti nekom drugom metodom, a po preporuci laboratorija.

Na kraju postupka potrebno je učiniti završne analize uzoraka kako bi se zaključila uspješnost odsoljavanja.

7. Konsolidacija kamena

Mramorne ploče koje se u manjoj mjeri ljuskaju i osipavaju učvrstit će se (konsolidirati) odgovarajućim konsolidantom prema preporuci Prirodoslovnog laboratorija, a nakon postupka odsoljavanja.



8. Uklanjanje izvorne žbuke, priprema i sanacija zida

Nepodobne izvorne žbuke na mjestima ispod demontiranih ploča treba ukloniti. Osim činjenice da su vremenom postale trošne te da su izgubile vezivnost, odnosno da mramor više ne prijanja uz materijal, ustanovljeno je da je u žbukama vrlo štetan postotak soli. Čak do 5 puta veći nego u kamenu. Nakon uklanjanja žbuka potrebno je uzeti uzorak gradbenog kamena vapnenca sa sjevernog, istočnog te južnog zida, kako bi se ustanovile količine soli u materijalu. Isto tako uzeti uzorak opeke sa zapadnog zida. Ukoliko se ustanove štetne količine soli treba se posavjetovati sa laboratorijem u vezi daljnjih postupaka neutraliziranja soli.

9. Žbukanje zida

Dijelovi zida sa kojih su demontirane mramorne ploče, a od kojih su uklonjene neodgovarajuće izvorne žbuke, će se prežbukati vapneno-akrilnim mortom bez cementa u dva ili tri sloja.

Kao alternativa tomu, u dogovoru sa arhitektima, na tim mjestima će se montirati posebni nosači za mramorne ploče. Na taj bi se način riješio problem prodiranja soli u kamenu strukturu, obzirom da bi ploče bile odmaknute od zida.

10. Sanacija puknuća na pločama

Ukoliko se pri demontaži dijelovi ploče odvoje na mjestima puknuća, ploča će se spojiti tako što će se na zadnji dio zalijepiti spojnice od karbonskih vlakana. Tako učvršćena ploča će se montirati na zid na prije opisani način.

11. Rekonstruktivni zahvati na kamenu.

Rekonstruktivni zahvat će se raditi u prirodnom kamenu.

Donji profil, iznad samog poda, tamno crvene-bordo boje (Rosso Sicilia) u većem je dijelu oštećen (cca. dvije trećine sveukupne površine). Obzirom da ova strukturna oštećenja (gusto ljuskanje, razlistavanje te praškasto osipanje) nije moguće sanirati, na ta mjesta je potrebno ugraditi novi zdravi kamen.

Zamjena 19 ploča mramora Rosso Verona će se izvršiti ukoliko se nađe identičan kamen koji će se uklopiti sa ostalim elementima pilastra u tom materijalu. U suprotnom se neće zamijeniti oštećeni mramor već će se postojeći sanirati.



Oštećene ploče u mramoru Giallo Siena se neće zamijeniti radi specifične strukture, odnosno uzorka na kamenu, jer bi se njegova zamjena utjecala na estetski doživljaj dvorane.

Uzorke mramora za zamjenu treba poslati specijaliziranoj tvrtci koja će nabaviti izvoran kamen što sličnije boje i strukture. Nove ploče i profilacije treba izraditi istih dimenzija po uzoru na originalne dijelove. Ugradnja novih ploča izvest će se po pozicijama originalnih.

12. Ugrađivanje mramornih ploča

Nakon potpunog sušenja morta na zidu, mramorne ploče će se zalijepiti na površinu zida sa prikladnim epoksidnim ljepilom za kamen. Odnosno, u slučaju postavljanja specifičnih nosača za ploče, iste će se montirati sukladno sa preporukama arhitekata.

13. Sanacija pukotina i domodelacija mramora

Pukotine ploča koje se neće demontirati biti će injektirane epoksidnim ljepilom niske viskoznosti. Retuš svih pukotina, kao i ostalih manjih površinskih oštećenja će biti izveden vapneno-akrilnom prahom.

Veće domodelacije biti će izvedene također vapneno-akrilnom žbukom sa punilom pijeska granulacije 63 μm – 0,5 mm.

14. Toniranje domodeliranih dijelova

Toniranje (tonsko usklađivanje pigmentiranjem) će biti izvedeno na svim domodeliranim dijelovima mramornih površina.

15. Završna obrada površine

Sveukupne površine mramora, osim novougrađenog kamena, treba ispolirati i ulaštiti da bi se povratio originalan sjajni izgled. Novi mramor treba obraditi na način da se uskladi sa površinama originalnog kamena.



5. NAPOMENA:

Obzirom da su oštećenja i onečišćenja vidno uznapredovala u odnosu na 2006. godinu, kada su vršena prva istraživanja, nužno je čim prije započeti konzervatorsko-restauratorske radove na sanaciji mramorne oplata.

Obzirom da su soli najveći izročnik propadanja mramorne oplata, bitno je radove voditi uz stalnu suradnju sa Prirodoslovnim laboratorijem. Nakon odrađenih postupaka uklanjanja soli potrebno je ponovno uzeti uzorke mramora kako bi se utvrdila uspješnost odsoljavanja.

Godine 2006. određeno je da će konzervatorsko-restauratorske radove izvoditi 5 konzervatora-restauratora tijekom 3 mjeseca, no temeljem novih spoznaja radovi će se izvoditi u različitim intenzitetima i sa različitim brojem stručnjaka minimalno tijekom godine dana.



6. TROŠKOVNIK ZA KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKE RADOVE NA MRAMORNOJ OPLATI MRAMORNE DVORANE:

1.	Uklanjanje trošnih i neadekvatnih kitova i žbuka iz zakrpa i pukotina Predviđeno čišćenje na cijelokupnim površinama mramora	m ²	196,04
2.	Uklanjanje željeznih elemenata	kom	57
3.	Čišćenje površine od patina i nevezanih nečistoća Predviđeno čišćenje cijelokupnih površina mramora	m ²	196,04
4.	Demontaža mramornih ploča Predviđena demontaža svih ploča zida do 186 cm visine, a pilastra do 165 cm visine. Također predviđena demontaža svih ostalih nestabilnih ploča iznad te visine, za koj eće se uviditi potreba tijekom izvođenja radova		
	Sjeverni zid	m ²	31,36
	Južni zid	m ²	24,76
	Zapadni zid	m ²	14,95
	Istočni zid	m ²	16,03
	TOT	m²	87,1
5.	Učvršćivanje ploča koje nisu demontirane	m ²	12,00
6.	Desalinizacija Predviđena desalinizacija sveukupnih mramornih površina		
	Desalinizacija demontiranih dijelova	m ²	87,1
	Desalinizacija in situ	m ²	108,94
7.	Konsolidacija kamena	m ²	50,00
8.	Uklanjanje izvorne žbuke, priprema i sanacija zida Žbuke ispod demontiranih mramornih ploča do 186 cm visine	m ²	87,1
9.	Žbukanje zida	m ²	87,1



10. **Sanacija puknuća na pločama**

Sjeverni zid	kom	26
Južni zid	kom	10
Zapadni zid	kom	4
Istočni zid	kom	6
TOT	kom	46

11. **Rekonstruktivni zahvati na kamenu.**

Izvodi se prirodnim kamenom (širina X visina X dubina)
Mramor Rosso Verona (pilastru) - novi mramor mora biti
identičan originalnom, u suprotnom se ne zamjenjuje

47,5x14x5 cm	kom	5
91x14x5 cm	kom	3
63x43,5x2 cm	kom	6
34x43,5x2 cm	kom	5

Mramor Rosso Sicilia (donja profilacija tamno crvene boje)

Sjeverni zid:

Ispod pilastra	Profilacija 100x10x9 cm	kom	2
	Profilacija 50x10x9 cm	kom	1
	100x16x9 cm	kom	3
	102x23x2 cm	kom	3
	50x16x9 cm	kom	2
	47x23x2 cm	kom	2
	6,5x23x2 cm	kom	8
Ispod oba radijatora	178x23x2 cm	kom	2
	84x25,2x2 cm	kom	2
	94x25,2x2 cm	kom	2
Ploče	91x25,2x2 cm	kom	1
	130,2x25,2x2 cm	kom	1
	130,5x25,2x2 cm	kom	1
	95x25,2x2 cm	kom	1
	97x25,2x2 cm	kom	1
	130,2x25,2x2 cm	kom	1
	130x25,2x2 cm	kom	1
	89x25,2x2 cm	kom	1
	153x23x2 cm	kom	1
	6,7x23x2 cm	kom	2
	130,5x23x2 cm	kom	1
	149x23x2 cm	kom	2
	130x23x2 cm	kom	1
	149,5x23x2 cm	kom	1



Zapadni zid:

Ispod pilastra	Profilacija 100x10x9 cm	kom	1
	Profilacija 50x10x9 cm	kom	1
	100x16x9 cm	kom	1
	50x16x9 cm	kom	1
	47x23x2 cm	kom	1
	6,5x23x2 cm	kom	2
Ploče	126x25,2x2 cm	kom	1
	117x23x2 cm	kom	1
	33x23x2 cm	kom	1

Južni zid:

Ispod pilastra	Profilacija 50x10x9 cm	kom	1
	100x16x9 cm	kom	1
	102x23x2 cm	kom	3
	100x16x9 cm	kom	1
	50x16x9 cm	kom	1
	47x23x2 cm	kom	1
	6,5x23x2 cm	kom	6
Ploče	16,5x25,2x2 cm	kom	1
	89x25,2x2 cm	kom	1
	100x25,2x2 cm	kom	1
	149,5x23x2 cm	kom	1
	6x23x2 cm	kom	1
	130x23x2 cm	kom	1
	152x23x2 cm	kom	1
	33x23x2 cm	kom	1
	34x23x2 cm	kom	1
	178x23x2 cm	kom	1

Istočni zid:

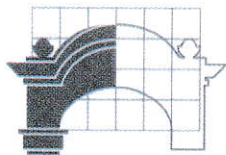
Ispod pilastra	Profilacija 50x10x9 cm	kom	2
	100x16x9 cm	kom	1
	102x23x2 cm	kom	1
	50x16x9 cm	kom	2
	47x23x2 cm	kom	2
	6,5x23x2 cm	kom	4
Ploče	126x25,2x2 cm	kom	2
	117x23x2 cm	kom	2
	118x25,2x2 cm	kom	2



	114x23x2 cm	kom	2
	7x25,2x2 cm	kom	2
	7x23x2 cm	kom	2
	4x25,2x2 cm	kom	2
	4x23x2 cm	kom	2
	19,5x25,2x2 cm	kom	2
	19,5x23x2 cm	kom	2
12.	Ugrađivanje mramornih ploča		
		m²	87,1
13.	Sanacija pukotina i domodelacija mramora Izvodi se vapneno-akrilnom žbukom Predviđena sanacija na 15% ukupne površine		
		m²	30,00
14.	Tonsko ujednačavanje domodeliranih površina Predviđeno toniranje svih domodeliranih dijelova		
		m²	30,00
15.	Završna obrada površine		
		m²	196,04
16.	Laboratorijska analiza tijekom i nakon odrađenih restauratorskih radova.		
	Analiza soli	kom	25,00
	Analiza žbuke	kom	5,00
17.	Izrada dokumentacije radova Dokumentacija obuhvaća konačni elaborat o obavljenim restauratorskim radovima sa grafičkom dokumentacijom i komparativnom fotodokumentacijom. Također se izrađuje popratna tehnička dokumentacija (dnevnik rada) i upis u građevinski dnevnik.		
		komplet	1,00

7. PRILOG:

- REZULTATI LABORATORIJSKIH ANALIZA



HRVATSKI RESTAURATORSKI ZAVOD

SLUŽBA ZA ISTRAŽIVANJE I DOKUMENTIRANJE

LABORATORIJSKO IZVJEŠĆE br. 148/2015

Lokalitet: Rijeka

Objekt: Guvernerova palača, Mramorna ploča

Šifra:

Uzorkovala: Osanna Šašinka

Analizu zatražila: Osanna Šašinka

Datum uzorkovanja/dostave: 12.3.2015.

Provedena ispitivanja: kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza soli,
ultravioletna/vidljiva spektroskopija (UV/VIS)

Analizirala:

Marijana Fabečić, kemijski tehničar, viši konzervator tehničar II stupnja

U Zagrebu, 07.05.2015.

Voditelj Prirodoslovnog laboratorija

Dr.sc. Domagoj Mudronja

UZORCI

LAB. BROJ	MJESTO UZORKOVANJA
19763	1, istočna strana sjevernog zida, ispod klime, sloj iza odlomljenog donjeg profila mramora
19764	3, istočna strana južnog zida, sloj iza oštećenog donjeg profila mramora
19765	4, zapadni zid, bočna strana sjevernog otvora, sloj ispod demontiranog mramora (giallo siena?)
19766	5, istočni zid, desna strana od vrata, sloj ispod netom demontiranog mramora
19767	6, istočni zid, desna strana od vrata, među sloj, ispod bijelog sloja, a iznad kamena koji je djelomično pošprican vapnenim špricom
19768	7, istočna strana južnog zida (na uglu), odlomljeni fragment donjeg mramornog profila (rosso sicilia?)
19770	9, sjeverni zid, mramor (giallo siena?), oštećena ploča iznad donje profilacije, do desnog pilastra
19771	10, sjeverni zid, mramor (rosso verona?), donji dio desnog pilastra

METODA RADA

pH vrijednost mjerena je pH metrom MP 125 i elektrodom INLAB 413.

Električna vodljivost je izmjerena indikator konduktometrom Mettler Toledo SG3.

Kvalitativno su dokazivani kationi: Ca^{2+} , Mg^{2+} - metodom taloženja

Na^+ , K^+ - metodom plamenog testa

Kvantitativno su određeni kationi: Ca^{2+} i Mg^{2+} - kompleksometrijskom metodom

Kvalitativno su dokazivani anioni: Cl^- - metodom taloženja

SO_4^{2-} - metodom taloženja

Kvantitativno su određeni anioni: SO_4^{2-} - turbidimetrijskom metodom - mjereno pomoću

UV-VIS spektrofotometra Lambda 25

HCO_3^- - metodom titracije (volumetrijski)

Cl^- - metodom titracije po Mohru

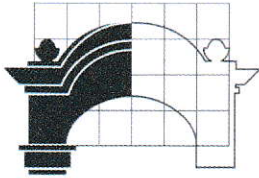
NO_3^- - Merckoquant testom

Koncentracije aniona i kationa izražene su u masenim postocima (%) u odnosu na masu suhog uzoraka.

REZULTATI ANALIZE

LAB. BROJ:	19763	19764	19765	19766	19767	19768	19770
vrsta uzorka	žbuka	žbuka	žbuka	žbuka	žbuka	žbuka	žbuka
pH	6,20	7,90	7,56	7,35	7,62	7,35	7,41
električna vodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	798	598	1646	1618	253	709	776
kloridi, Cl^-	0,03%	0,07%	0,01%	-	0,05%	0,02%	-
sulfati, SO_4^{2-}	1,79%	1,00%	5,26%	4,80%	0,37%	1,21%	1,60%
nitriti, NO_2^-	-	+	-	-	-	-	-
karbonati, CO_3^{2-} hidrogenkarbonati, HCO_3^- , hidroksidi, OH^-	- 0,27% -	- 0,32% -	- 0,18% -	- 0,26% -	- 0,24% -	- 0,30% -	- 0,30% -
kalcij, Ca^{2+}	1,26%	0,50%	2,96%	3,07%	0,28%	0,38%	0,22%
magnezij, Mg^{2+}	-	-	-	-	-	0,06%	-
natrij, Na^+	ima	ima	ima	ima	ima	ima	ima
kalij, K^+	nema	ima	nema	nema	ima	ima	ima
LEGENDA: — nema, tr tragovi, + malo, ++ puno, +++ jako puno							

LAB. BROJ:	19771						
vrsta uzorka	žbuka	dest.H ₂ O					
pH	7,52	6,60					
električna vodljivost, μS/cm	234	5,75					
kloridi, Cl ⁻	0,11%						
sulfati, SO ₄ ²⁻	0,18%						
nitрати, NO ₃ ⁻	0,13%						
karbonati, CO ₃ ²⁻ hidrogenkarbonati, HCO ₃ ⁻ , hidroksidi, OH ⁻	- 0,33% -						
kalcij, Ca ²⁺	0,23%						
magnezij, Mg ²⁺	-						
natrij, Na ⁺	ima						
kalij, K ⁺	ima						
LEGENDA: — nema, tr tragovi, + malo, ++ puno, +++ jako puno							



HRVATSKI RESTAURATORSKI ZAVOD

SLUŽBA ZA ISTRAŽIVANJE I DOKUMENTIRANJE

LABORATORIJSKO IZVJEŠĆE br. 138/2015

Lokalitet: Rijeka

Objekt: Guvernerova palača, Mramorna ploča

Šifra: 1520/8/1

Uzorkovala: Osanna Šašinka

Analizu zatražila: Osanna Šašinka

Datum uzorkovanja: 12.3.2015.

Provedena ispitivanja: Fourier transformirana infracrvena spektroskopija (FT-IR), kemijska analiza (tankoslojna kromatografija)

Analizirala:

Margareta Klofutar, dipl. ing. preh. teh., konzervator tehnolog

U Zagrebu, 27.4.2015.

Voditelj Prirodoslovnog laboratorija

Dr.sc. Domagoj Mudronja

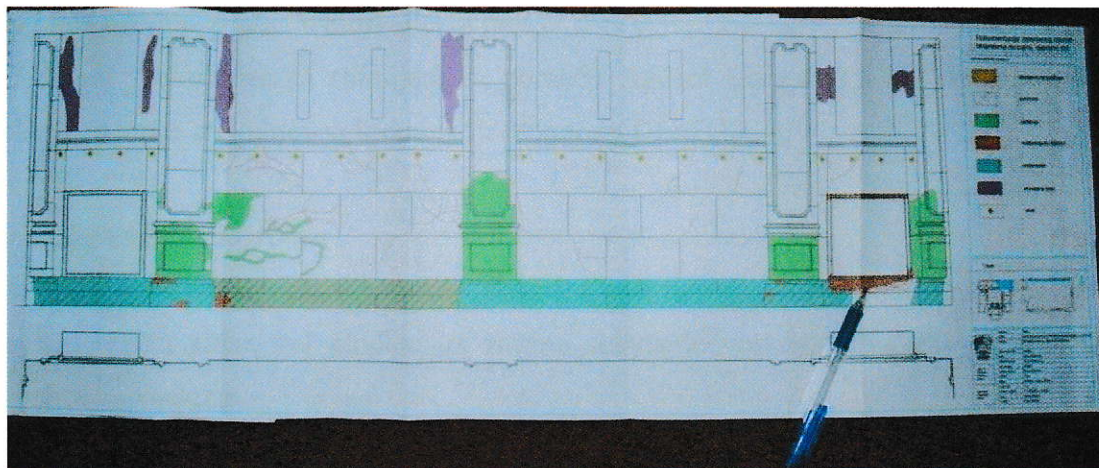
Nike Grškovića 23, 10 000 Zagreb

telefon: +385 1 468 45 99, fax: +385 1 468 32 89, email: uprava@h-r-z.hr



UZORCI

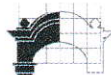
LAB. BROJ	MJESTO UZORKOVANJA
19769	Uzorak 8, istočna strana sjevernog zida, ispod klime, mramor donjeg profila, označeno na slici 1. i 2.



Slika 1. Nacrt s označenim mjestom uzorkovanja



Slika 2. Fotografija mjesta uzorkovanja



METODE RADA

FTIR spektroskopija

Uzorak je ekstrahiran u kloroformu i u vodi, a ekstrakti su snimljeni tehnikom KBr pastile. Svaki posebno homogeniziran je u ahatnom tarioniku sa po 250 mg KBr praška te je, nakon stavljanja u kalup, prešan u hidrauličkoj preši.

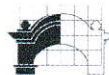
Infracrveni spektri uzorka snimljeni su pomoću Agilent Cary 660 FTIR spektrometra, s djeliteljem zrake od kalijevog bromida i detektorom DLaTGS.

Tankoslojna kromatografija

Uzorak je podvrgnut kloroformskoj ekstrakciji. Kloroformski ekstrakt nanesen je na kromatografsku silika gel pločicu uz zadane standarde voskova. Pločica je razvijena u razvijaču za voskove.

Nakon kloroformske ekstrakcije, uzorak je hidroliziran u 6M klorovodičnoj kiselini. Hidrolizat je analiziran tankoslojnom kromatografijom u razvijaču za aminokiseline uz prethodno hidrolizirane standarde.

Kao indikatori za vizualizaciju korišteni su: UV_{254 nm} svjetlo, sublimirani jod (za voskove) i ninhidrin (za aminokiseline).



REZULTATI ANALIZA

Prema dobivenim rezultatima analiza može se zaključiti da uzorak lab. br. 19769 sadrži prirodnu organsku supstancu – najvjerojatnije vosak, kalcij karbonat (CaCO_3) i kalcij sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

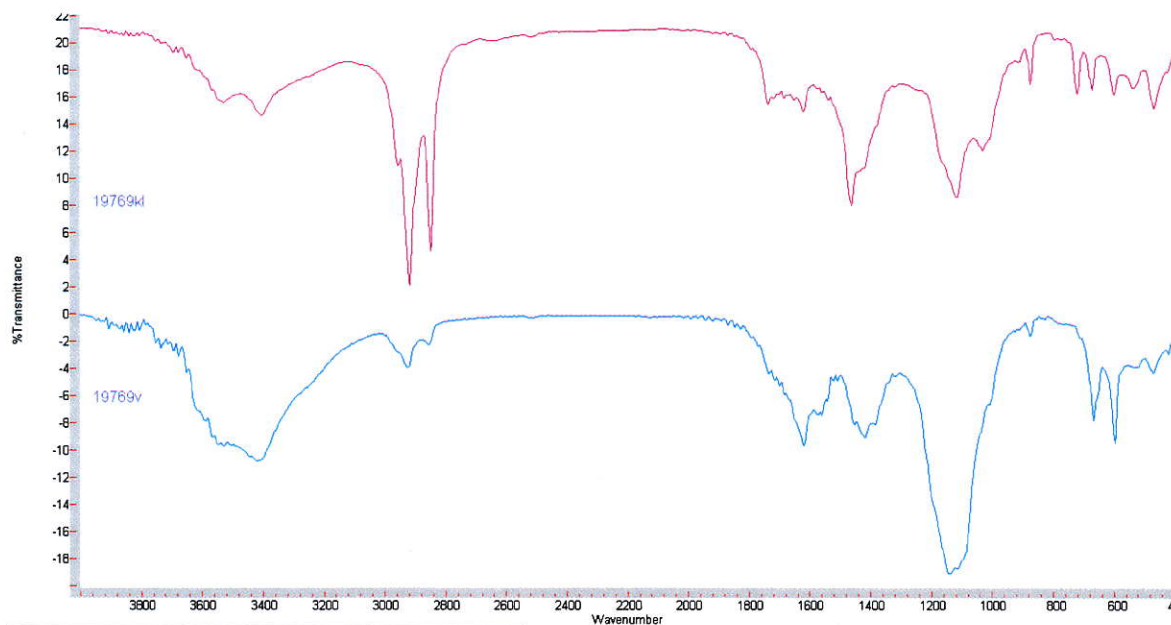
Na FT-IR spektru kloroformskog ekstrakta uzorka vidljive su vrpce pri $\sim 2930, 2850, 1735, 1460, 720 \text{ cm}^{-1}$ što ukazuje na prisutnost prirodne organske supstance - najvjerojatnije voska, vrpce $\sim 1420, 875 \text{ cm}^{-1}$ što ukazuje na prisutnost kalcij karbonata te vrpce pri $\sim 1120, 670, 600 \text{ cm}^{-1}$ što ukazuje na prisutnost kalcij sulfata dihidrata.

Na FT-IR spektru vodenog ekstrakta uzorka vidljive su vrpce pri $\sim 1420, 875 \text{ cm}^{-1}$ što ukazuje na prisutnost kalcij karbonata, vrpce pri $\sim 1145, 1115, 670, 600 \text{ cm}^{-1}$ što ukazuje na prisutnost kalcij sulfata dihidrata.

Prisutne vrpce pri $\sim 3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ pokazuju da je materijal hidratiziran (vibracije istežanja O-H i H-O-H grupa adsorbirane vode).

Preostale vrpce na snimljenom spektru nije moguće analizirati.

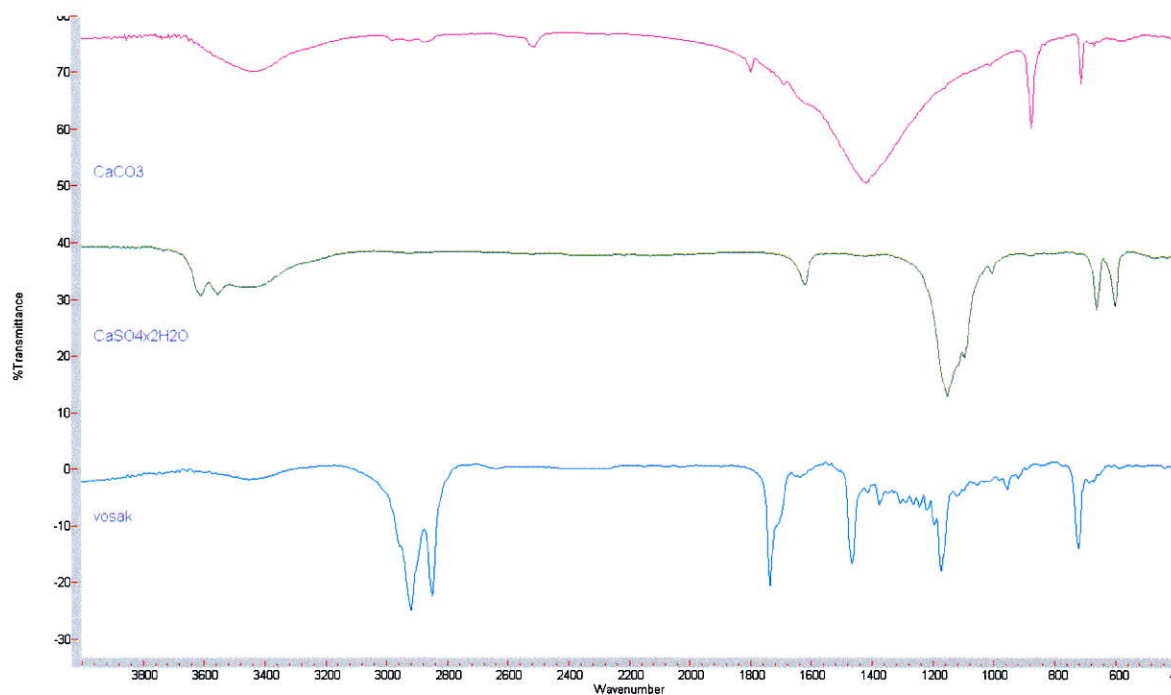
Analizom uzorka metodom tankoslojne kromatografije može se pretpostaviti da je u uzorku prisutan vosak. Razlog tome je taj što se razvijene mrlje uzorka u cijelosti ne podudaraju sa karakterističnim mrljama upotrebljenih standarda.



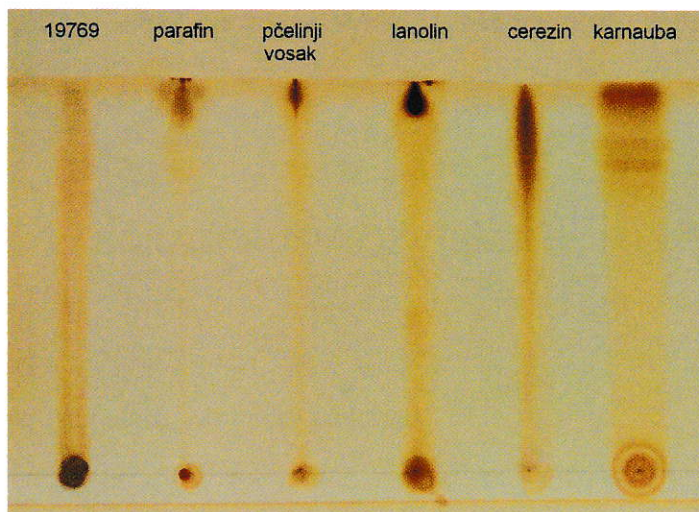
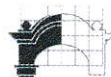
Peak List	Center	Area	Height	Left Edge	Right Edge
Peak3	601.643	0.000	8.831	601.643	601.643
Peak4	672.248	0.000	8.222	672.248	672.248
Peak5	720.367	0.000	8.673	720.367	720.367
Peak6	875.269	0.000	7.465	875.269	875.269
Peak7	1032.131	0.000	16.800	1032.131	1032.131
Peak8	1118.222	0.000	23.321	1118.222	1118.222
Peak9	1462.769	0.000	24.575	1462.769	1462.769
Peak10	1621.494	0.000	11.405	1621.494	1621.494
Peak11	1737.051	0.000	10.280	1737.051	1737.051
Peak12	2848.773	0.000	31.019	2848.773	2848.773
Peak13	2917.740	0.000	35.836	2917.740	2917.740
Peak14	3403.660	0.000	11.888	3403.660	3403.660

Peak List	Center	Area	Height	Left Edge	Right Edge
Peak2	599.166	0.000	9.403	599.166	599.166
Peak3	668.238	0.000	7.751	668.238	668.238
Peak4	876.017	0.000	1.535	876.017	876.017
Peak1	1116.632	0.000	18.703	1116.632	1116.632
Peak5	1143.156	0.000	19.074	1143.156	1143.156
Peak6	1420.945	0.000	9.034	1420.945	1420.945
Peak8	1621.481	0.000	9.627	1621.481	1621.481
Peak11	2853.258	0.000	2.213	2853.258	2853.258
Peak9	2922.479	0.000	3.902	2922.479	2922.479
Peak10	3417.150	0.000	10.758	3417.150	3417.150

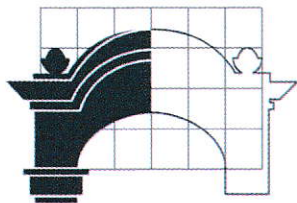
Slika 3. FT-IR spektri kloroformskog i vodenog ekstrakta uzorka lab. br. 19769



Slika 4. FT-IR spektri standarda kalcij karbonata, kalcij sulfata dihidrata i voska



Slika 5. Razvijena kromatografska silika gel pločica uzorka lab. br. 19769 sa standardima voskova



HRVATSKI RESTAURATORSKI ZAVOD

SLUŽBA ZA ISTRAŽIVANJE I DOKUMENTIRANJE

LABORATORIJSKO IZVJEŠĆE br. 141 /2015

Lokalitet: Rijeka

Objekt: Guvernerova palača; Mramorna dvorana

Šifra:1520/8/1

Uzorkovala: Osanna Šašinka

Analizu zatražila: Osanna Šašinka

Datum uzorkovanja/dostave: 12.3.2015

Provedena ispitivanja: kemijska i fizikalna analiza

Analizirala: Mirjana Jelinčić, dipl.ing.kem.teh; konzervator kemičar

U Zagrebu, 5.5.2015

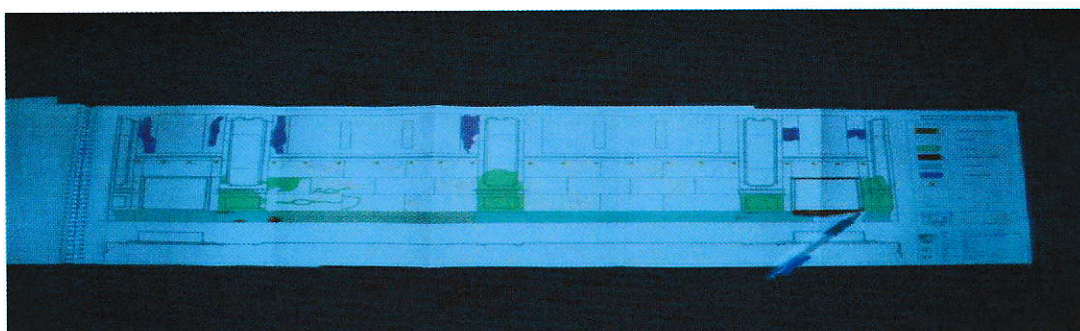
Voditelj Prirodoslovnog laboratorija

Dr.sc. Domagoj Mudronja

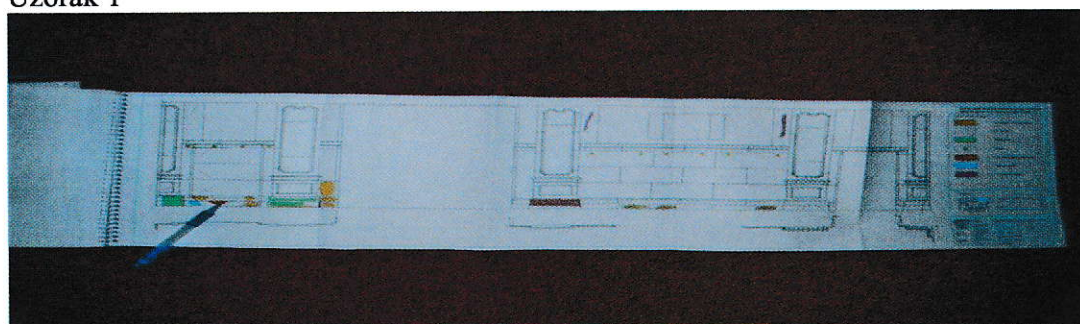


UZORCI

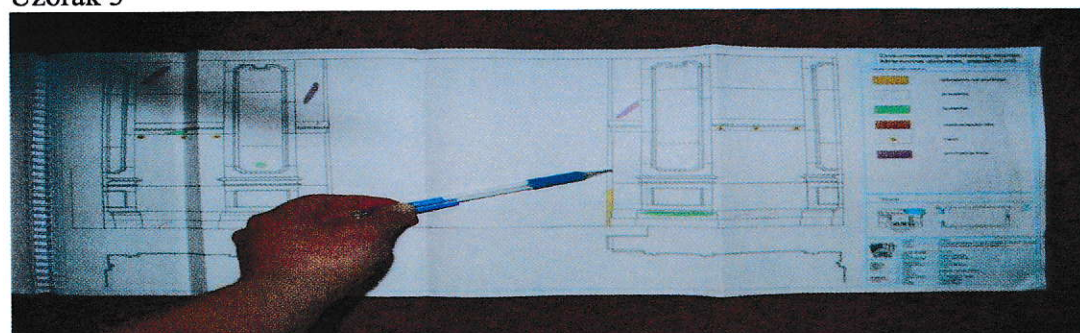
LAB. BROJ	MJESTO UZORKOVANJA
19763	1.uzorak žbuke, istočna strana sjevernog zida (ispod klime)
19764	2.uzorak žbuke, istočna strana južnog zida
19765	4.uzorak žbuke zapadni zid, bočna sjeverna strana otvora
19766	5.uzorak žbuke, istočni zid, desna strana od vrata
19767	6.uzorak žbuke, istočni zid, desna strana od vrata-sloj ispod bijelog materijala



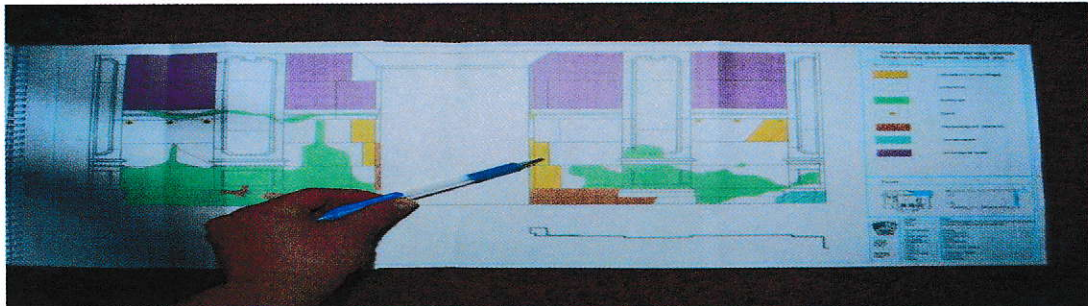
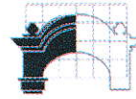
Uzorak 1



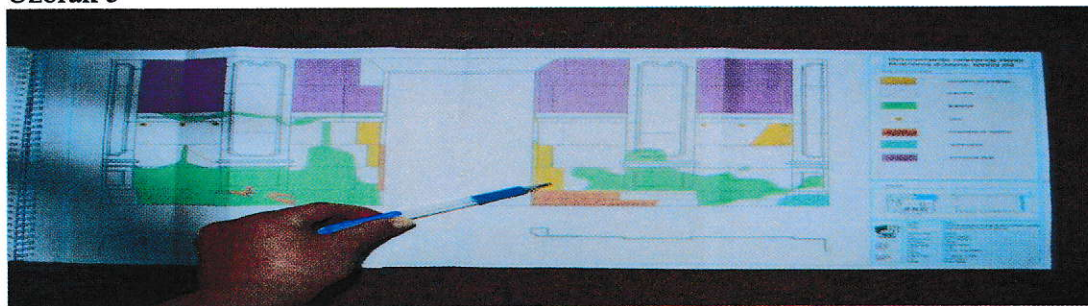
Uzorak 3



Uzorak 4



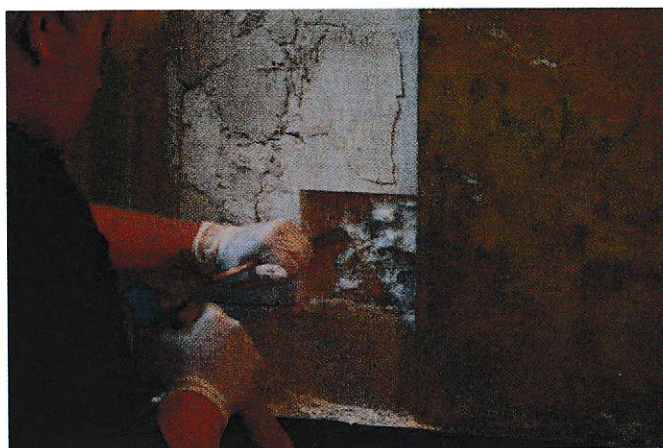
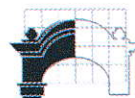
Uzorak 5



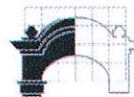
Uzorak 6

Slika 1. Nacrti s označenim mjestima uzorkovanja





Slika 2. Fotografije mjesta uzorkovanja



METODE RADA

Analiza žbuke

Metode preliminarnog ispitivanja žbuke sastoje se od vizualnog tj. makroskopskog pregleda uzorka i njegovog granulata (veličina čestice), mikroskopskog pregleda poprečnog presjeka uzorka zalivenog u poliestersku smolu (mikropresjeka), otapanja uzorka u 10% -tnoj kloridnoj, te mikroskopiranju i granulometrijskoj analizi neotopljenog ostatka. Nakon otapanja uzorka u razrijeđenoj kloridnoj kiselini otopljeni uzorak se dekantira i suši, potom se granulometrijskom metodom razdvajaju pojedine frakcije uzorka. Ako uzorak sadrži veću količinu taloga čestica manjih od 63 mikrometara nastale otopine filtriramo i žarimo, te njegovu masu dodamo udjelu netopivog djela uzorka. Uzorcima žbuka gornjeg sloja 19763, 19765, 19766 i 19767 kemijskom analizom se nije mogao odrediti odnos veziva i punila jer se uzorci nisu otopili u 10% -tnoj kloridnoj kiselini. Stoga se pristupilo se softverskom izračunu omjera punila i veziva pomoću umjerenog programa za mikroskopsku analizu Olympus Analysis Five. Uzorci su fotografirani digitalnim fotoaparatom Olympus C5050 na mikroskopu Leica MZ 95 uz reflektirano svjetlo.



REZULTATI ANALIZE

Uzorak lab. broj 19763

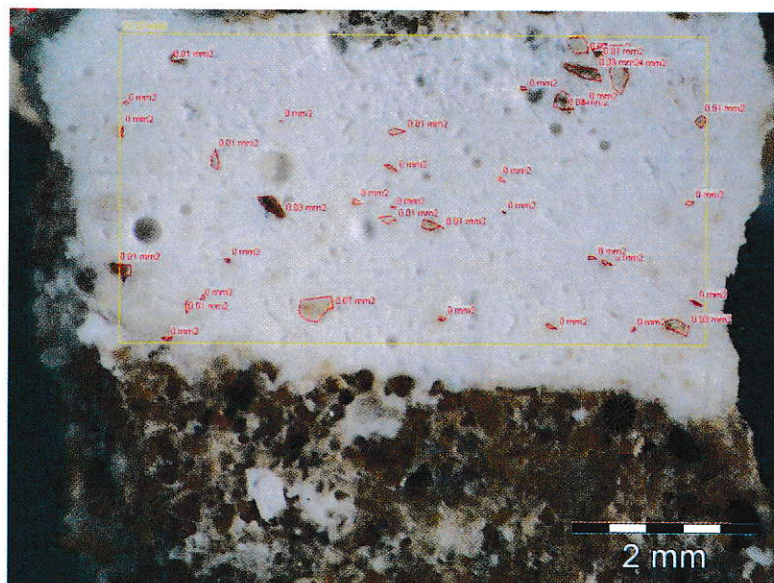
Uzorak je žbuka u dva sloja, jače čvrstoće.

U gornjem bijelom sloju uzorka vidljiva su zaobljena i uglata zrnca punila pretežno bijele, sive, žućkaste, boje. Na površini od 21,32 mm² uzorka pomoću umjerenog programa za mikroskopsku analizu Olympus Analysis Five izmjereno je da se uzorak sastoji od 98,1 % veziva i 1,9 % punila (odnos vezivo - punilo cca 1,5:1).

U donjem žućkastom sloju vidljiva su zaobljena i uglata zrnca sitnijeg punila, pretežno prozirne, bijele, sive, žućkaste, crvenkaste, sive i crne boje, te mjestimično sitnije bijele grudice karbonatnog veziva te usitnjena opeka. Kemijskom analizom uzorka ustanovljeno je da se sastoji 29,6% (mas.) topljivog dijela (vapneno vezivo) te 70,4% (mas.) netopljivog dijela (punila) (odnos vezivo – punilo cca 1:2,4).



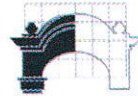
Slika 3. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab. br. 19763



Slika 4. Mikrofotografija poprečnog presjeka gornjeg sloja uzorka žbuke lab broj 19763 s mjerama veličine zrna

Tabelarni prikaz izračuna površine punila i veziva gornjeg sloja uzorka 19763

redni broj	površina mm ²	redni broj	površina mm ²
2	0.0449	20	0.0117
3	0.0098	21	0.0018
4	0.0313	22	0.0015
5	0.0118	23	0.0709
6	0.0321	24	0.0022
7	0.0330	25	0.0027
8	0.0012	26	0.0019
9	0.0134	27	0.0003
10	0.0285	28	0.0057
11	0.0017	29	0.0016
12	0.0023	30	0.0019
13	0.0010	31	0.0124
14	0.0072	32	0.0025
15	0.0034	33	0.0123
16	0.0040	34	0.0020
17	0.0005	35	0.0030
18	0.0080	36	0.0020
19	0.0315	37	0.0002

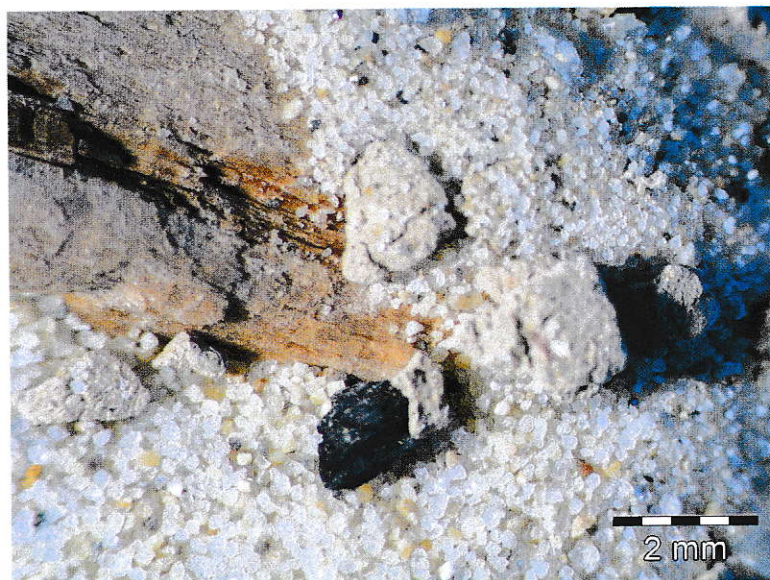


	površina izmjenenog uzorka
1	21,3206 mm²

vezivo	punilo
20,9187 mm²	0,4019 mm²
98,1152 %	1,8848 %

Punilo donjeg sloja žbuke je sive boje, a sastoji se od zrna slijedeće granulacije:

- zrna sitnog šljunka granulacije (>2 mm) – **0,06%**(mas.)
- zrna vrlo krupnog pijeska granulacije (1-2 mm) – **0,5%**(mas.)
- zrna krupnog pijeska granulacije (0.5 - 1 mm) – **0,8%**(mas.)
- zrna srednjeg pijeska granulacije (0.25 - 0.5 mm) – **2,4%**(mas.)
- zrna sitnog pijeska granulacije (0.125mm - 0.25 mm) – **88,4%**(mas.)
- zrna vrlo sitnog pijeska granulacije (63µm - 0.125 mm) – **6,7%**(mas.)
- prah ili silt te glina (< 63µm) **0,4%** (mas.)



Slika 5. Mikrofotografija punila donjeg sloja žbuke lab. br. 19673

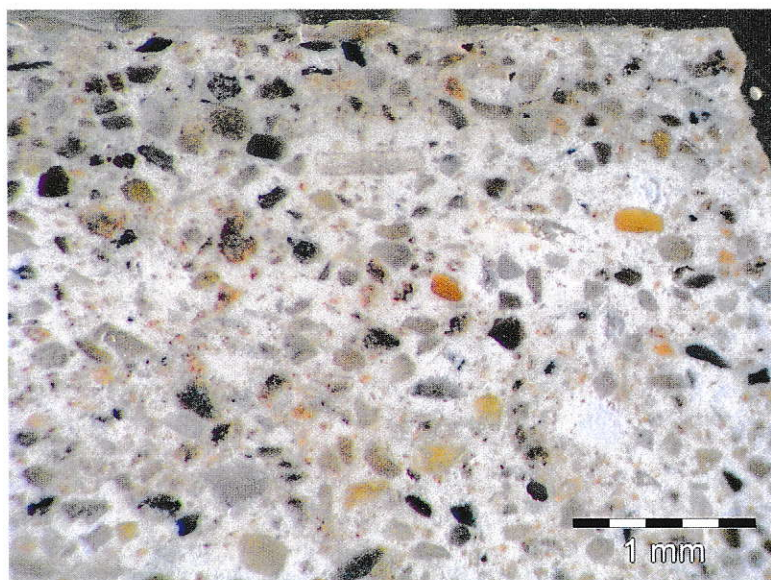


Uzorak lab. broj 19764

Uzorak je žbuka sive boje, srednje čvrstoće.

U uzorku vidljiva su zaobljena i uglata zrnca punila pretežno bijele, sive, žučkaste, crvenkaste i crne boje i mjestimično sitnije bijele grudice karbonatnog veziva.

Kemijskom analizom uzorka ustanovljeno je da se sastoji 82,6% (mas.) topljivog dijela (vapneno vezivo) te 17,4% (mas.) netopljivog dijela (punila) (odnos vezivo – punilo cca 4,7:1).



Slika 6. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab. br. 19764

Punilo žbuke je sive boje, a sastoji se od zrna slijedeće granulacije:

zrna vrlo krupnog pijeska granulacije (1-2 mm) –**5,5%**(mas.)

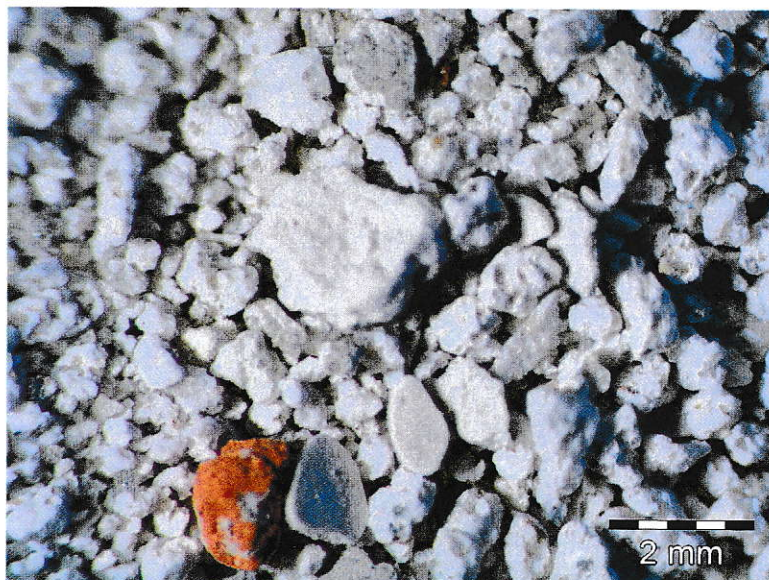
zrna krupnog pijeska granulacije (0.5 - 1 mm) – **14,9%**(mas.)

zrna srednjeg pijeska granulacije (0.25 - 0.5 mm) –**17,6%**(mas.)

zrna sitnog pijeska granulacije (0.125mm - 0.25 mm) –**29,4%**(mas.)

zrna vrlo sitnog pijeska granulacije (63µm - 0.125 mm) –**10,2%**(mas.)

prah ili silt te glina (< 63µm) **2,4%** (mas.)

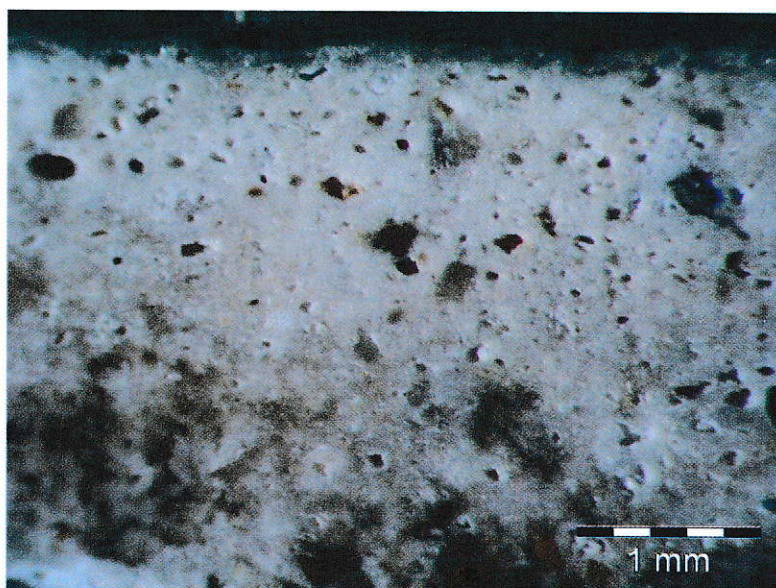


Slika 7. Mikrofotografija punila žbuke lab. br. 19674

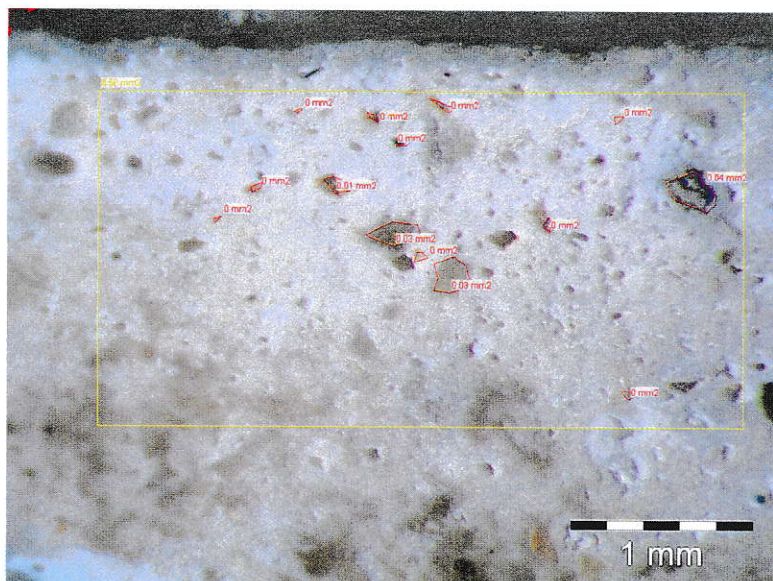
Uzorak lab. broj 19765

Uzorak je bijela žbuka, jače čvrstoće.

U uzorku vidljiva su zaobljena i uglata zrnca punila pretežno bijele, sive, žučkaste boje. Na površini od 6,56 mm² uzorka pomoću umjerenog programa za mikroskopsku analizu Olympus Analysis Five izmjereno je da se uzorak sastoji od 98,2 % veziva i 1,8 % punila (cca 100% vezivo).



Slika 8. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab. br. 19765



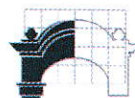
Slika 9. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab broj 19765 s mjerama veličine zrna

Tabelarni prikaz izračuna površine punila i veziva uzorka 19765

redni broj	površina mm ²
2	0.0013
3	0.0028
4	0.0004
5	0.0017
6	0.0086
7	0.0023
8	0.0368
9	0.0255
10	0.0023
11	0.0005
12	0.0019
13	0.0282
14	0.0013
15	0.0016

	površina izmjerenog uzorka
1	6,5566 mm²

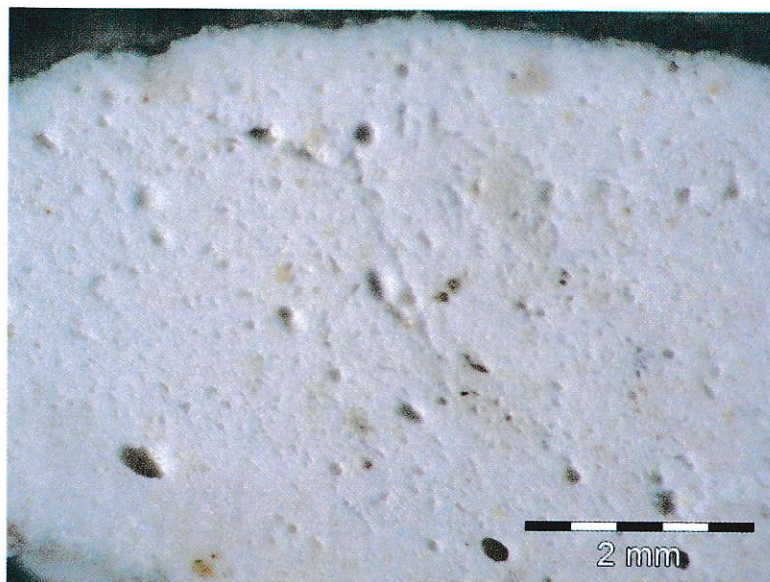
vezivo	punilo
6,4413 mm²	0,1153 mm²
98,2419 %	1,7581 %



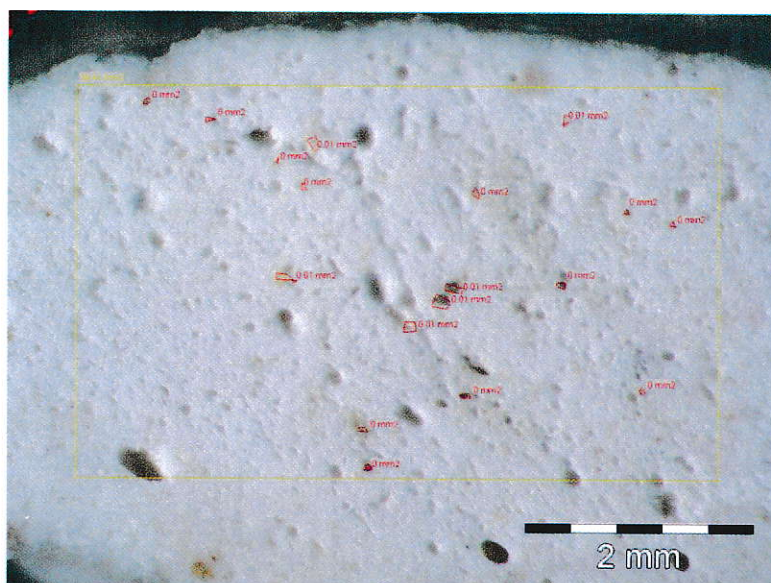
Uzorak lab. broj 19766

Uzorak je bijela žbuka, jače čvrstoće.

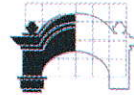
U uzorku vidljiva su zaobljena i uglata zrnca punila pretežno bijele, sive, žučkaste boje. Na površini od 19,41 mm² uzorka pomoću umjerenog programa za mikroskopsku analizu Olympus Analysis Five izmjereno je da se uzorak sastoji od 99,6 % veziva i 0,4 % punila (cca 1000% vezivo).



Slika 10. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab. br. 19766



Slika 11. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab broj 19766 s mjerama veličine zrna

**Tabelarni prikaz izračuna površine punila i veziva uzorka 19766**

redni broj	površina mm ²
2	0.0051
3	0.0034
4	0.0082
5	0.0134
6	0.0084
7	0.0065
8	0.0083
9	0.0007
10	0.0016
11	0.0014
12	0.0014
13	0.0018
14	0.0028
15	0.0019
16	0.0021
17	0.0031
18	0.0021
19	0.0039

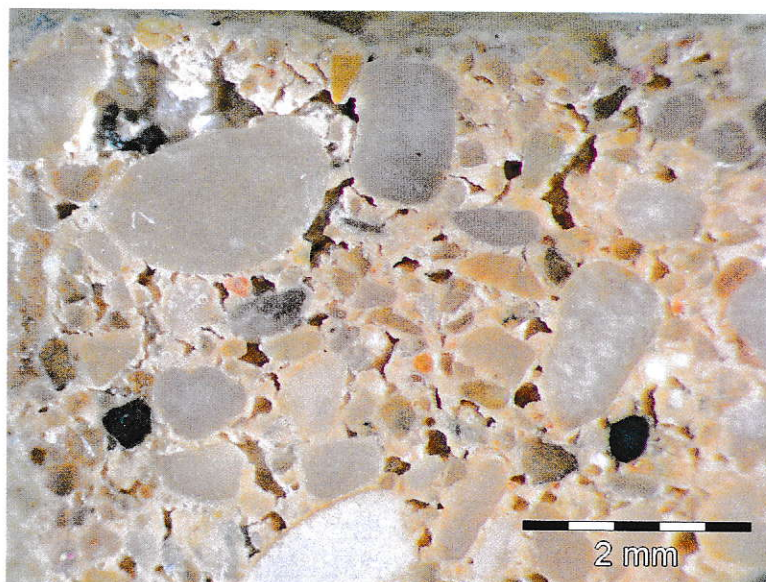
	površina izmjerenog uzorka
1	19,4074 mm²

vezivo	punilo
19,3315 mm²	0,0759 mm²
99,6089 %	0,3911 %

Uzorak lab. broj 19767

Uzorak je žbuka žučkaste boje, jače čvrstoće.

U uzorku vidljiva su zaobljena i uglata zrnca punila pretežno bijele, sive, žučkaste i crne boje. Na površini od 20,25 mm² uzorka pomoću umjerenog programa za mikroskopsku analizu Olympus Analysis Five izmjereno je da se uzorak sastoji od 54,3% veziva i 45,7 % punila (odnos vezivo - punilo cca 1,1:1).



Slika 12. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab. br. 19767



Slika 13. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka žbuke lab broj 19767 s mjerama veličine zrna

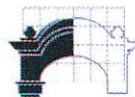


Tabelarni prikaz izračuna površine punila i veziva uzorka 19767

redni broj	površina mm ²	redni broj	površina mm ²	redni broj	površina mm ²	redni broj	površina mm ²
2	0.1388	29	0.0587	56	0.0189	83	0.0193
3	0.0136	30	0.0401	57	0.0007	84	0.0061
4	0.0162	31	0.0044	58	0.0314	85	0.0059
5	0.0116	32	0.1244	59	0.0468	86	0.1883
6	0.0218	33	1.0378	60	0.0465	87	0.0117
7	0.0085	34	0.0427	61	0.0198	88	0.0084
8	0.0861	35	0.0445	62	0.0030	89	0.0250
9	0.0051	36	0.0039	63	0.0353	90	0.1176
10	0.0102	37	0.1572	64	0.0664	91	0.0972
11	0.0504	38	0.1755	65	0.0521	92	0.0548
12	0.0381	39	0.0026	66	0.2614	93	0.0124
13	0.0047	40	0.2392	67	0.3007	94	0.0524
14	0.3073	41	0.0560	68	0.0381	95	0.0088
15	0.1129	42	0.0231	69	0.0395	96	0.0026
16	0.0417	43	0.0468	70	0.0060	97	0.0167
17	0.0140	44	0.0196	71	0.0265	98	0.9930
18	0.0077	45	0.0171	72	0.0252	99	0.0569
19	0.0107	46	0.1313	73	0.0303	100	0.0069
20	0.0235	47	0.0056	74	0.0125	101	0.0014
21	0.0254	48	0.0224	75	0.0714	102	0.0126
22	0.0344	49	0.0647	76	0.0112	103	0.0236
23	0.0050	50	0.0107	77	0.0011	104	0.0198
24	0.0383	51	0.0173	78	0.2484	105	0.0065
25	0.0243	52	0.0065	79	0.3504	106	2.0702
26	0.0025	53	0.0084	80	0.1076	107	0.0022
27	0.0949	54	0.0328	81	0.0020	108	0.0002
28	0.0012	55	0.0186	82	0.0248	109	0.0009

1	površina izmjenog uzorka 20,2480 mm²
---	--

vezivo	punilo
10,9875 mm²	9,2605 mm²
54,2648 %	45,7352 %



Zaključak :

Na temelju izvršenih ispitivanja žbuke može se zaključiti :

- Donji slojevi uzoraka žbuka 19763 i 19764 su žučkaste boje, ostali uzorci su bijele boje.
- Obzirom na tvrdoću donji slojevi uzoraka žbuka 19763 i 19764 su srednje čvrstoće, a ostali uzorci su jače čvrstoće.
- U uzorku 19763 ustanovljena je prisutnost tvari organskog podrijetla (drvo).
- Mikrokemijskom analizom uzoraka žbuka gornjeg sloja 19763, 19765 i 19766 dokazano je prisustvo gipsa.
- Na osnovu odnosa veziva i punila možemo zaključiti da se radi o tri skupine žbuka. Prvu čini donji sloj uzorka 19763 koju karakterizira s 29,6 % topivog djela i 70,4 % punila (odnos vezivo – punilo cca 1:2,4); drugu skupinu čine uzorci gornji sloj 19763, 19764, 19765 i 19766 s oko 94,6% topivog djela i 5,4% punila (cca 100% vezivo), a treću skupinu čini uzorak 19767 s 54,3% topivog djela i 45,7 % punila (odnos vezivo – punilo cca 1,1:1).
- Granulometrijskom analizom uzorcima žbuka 19763 i 19764 ustanovljeno je da imaju pretežno zrna sitnog pijeska granulacije (0.125mm - 0.25 mm).