

Miona Miliša Jakšić - Siniša Bizjak

## Destruktivno djelovanje morske vode na kamene artefakte na primjeru konzervacije i restauracije mramorne antičke skulpture iz Vranjica

Miona Miliša Jakšić  
HR, 21000 Split  
Umjetnička akademija  
u Splitu  
Fausta Vrančića 17

Siniša Bizjak  
HR, 21000 Split  
Umjetnička akademija  
u Splitu  
Fausta Vrančića 17

Autori proučavaju utjecaj morskih organizama na strukturu kamena i brzinu njegova propadanja zbog nepovoljnih kemijskih procesa unutar »mikroaqua« zone vranjičkoga zaljeva. Obradene su metode i tehnike desalinizacije potapanjem skulpture u vodovodnu vodu. Među prvim kamenim spomenicima koji su početkom 2004., tijekom arheoloških istraživanja na poluotoku Vranjicu, stigle na konzervatorsko-restauratorsku obradu u radionice Umjetničke akademije u Splitu bile su i dvije kamene skulpture koje prikazuju ženski i muški lik. Opisan je postupak na muškoj skulpturi iako je konzervatorsko-restauratorski postupak na objema skulpturama bio isti.

Ključne riječi: konzervacija, Vranjic, antička skulptura, desalinizacija, morski organizmi

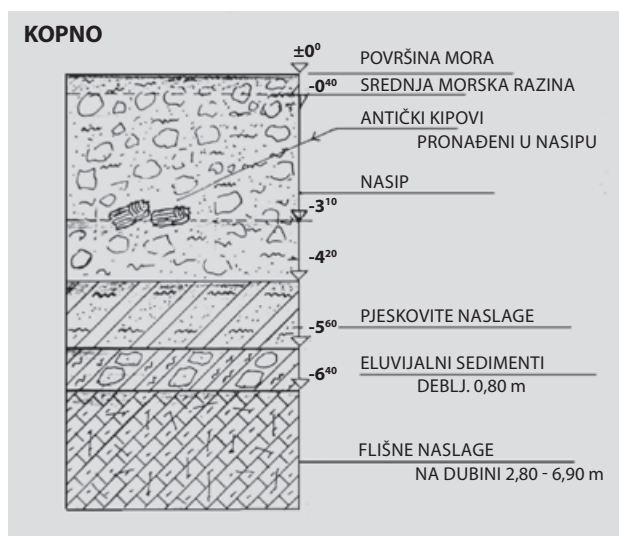
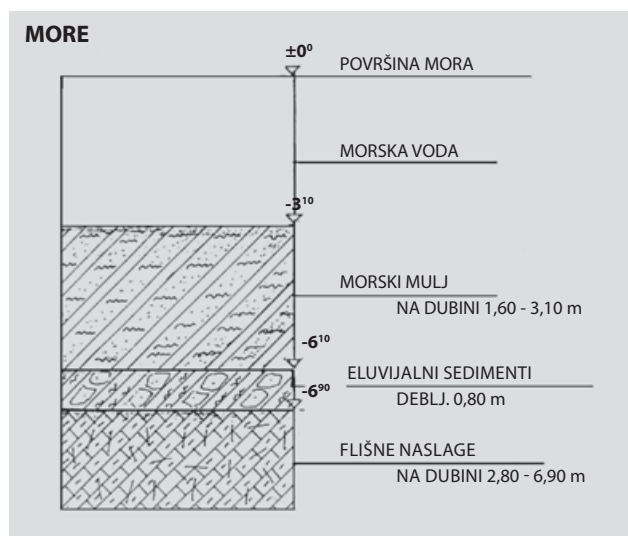
UDK: 7.023.1-032.548:7.025.3

Primljeno: 24. veljače 2010.

### UVOD

Poluotok Vranjic, s raznolikim kamenim fragmentima ugrađenima u kuće i okućnice, vrlo je zanimljiv lokalitet. Dijelovi arhitektonskih profilacija, kameni ulomci antičkih natpisa, poneka nadgrobna stela, nevjerojatan spektar klesanaca i još mnogi uzidani dokazi podsjećaju na bogatu prošlost.

U sklopu projekta Eko Kaštelanski zaljev u Vranjicu se prokopavao kanal oko čitavoga poluotoka. Kanal je prolazio rivom koja je tridesetih godina prošlog stoljeća nasuta materijalom dovezenim iz Solina. Prilikom kopanja kanala otkrivene su dvije antičke skulpture. Prema stratigrafskom profilu more prodire kroz čitav nasip, do jednog metra ispod razine rive (slika 1), a kipovi su nađeni na

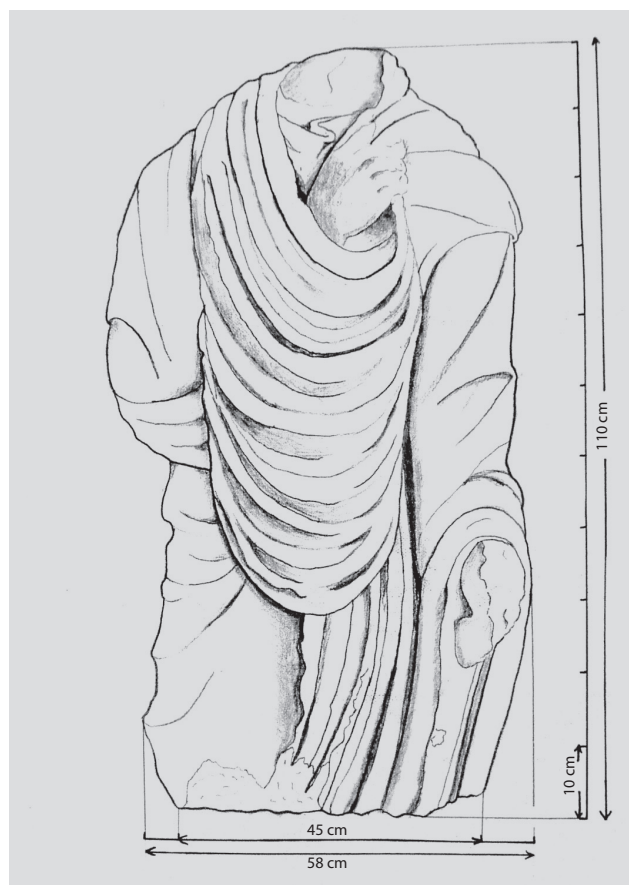


Slika 1  
Geotehnički profil vranjičke obale

dubini oko 3 m.<sup>1</sup> Među ostalim materijalom izvađenim iz kanala primijećeni su i dijelovi arhitektonskih profilacija, ulomci s florealnim motivima te ulomci stakla i keramike.

Kako su antičke mramorne skulpture muškarca u togi i žene u togi dospjele pod vranjičku rivu i kada se to dogodilo, ostat će, nažalost, neodgovorena pitanja.

Morska voda, sedimenti i morski organizmi osnovni su čimbenici degradacije skulptura i uzrok su brojnim procesima koji su izmijenili njihovu površinu i strukturu. Zbog dugotrajnoga ležanja u mulju kamen je poprimio sivkaste tonove koji su varirali od tamnosive do svijetlosive. Površina je bila erodirana aktivnošću različitih morskih organizama. Na mjestima gdje je došlo do recentnih oštećenja, zbog nepažljivoga iskopavanja, mogla se iščitati morfološka struktura kamena. Mineraloško-petrografskom analizom ustvrdili smo da se radi o mramoru.



Slika 2  
Skulptura muškarca u togi (crtež Miona Miliša Jakšić)

## OPĆI PODACI O SKULPTURI I OPIS ZATEČENOGA STANJA

### Opći podaci

Naziv: rimska skulptura muškarca u togi.

Vrijeme nastanka: oko I. stoljeća poslije Krista.

Umjetnik / škola (autor): nepoznat.

Mjesto pronalaska: poluotok Vranjic, sjeverna strana rive, uz samu obalu mora na dubini od oko tri metra.

Tehnika: obrada mramora tradicionalnim alatima za klesanje.

Dimenzije: širina 62 cm (najširi dio skulpture), visina 110 cm (nedostaje dio nogu i glava).

### Zatečeno stanje

Skulpturi muškarca nedostaje glava i donji dio nogu, od sredine bedara nadalje. Obrađena je s prednje strane (en face) i s obje bočne strane, dok joj je poledina samo grubo obrađena, a obris tijela je tek naznačen. Tako je obrađena i druga skulptura (žena u togi), pa se pretpostavlja da su obje najvjerojatnije prvotno bile postavljene u nišama. Muškarac je odjeven u tuniku. Njegova desna ruka savijena je u laktu i djelomično je prekrivena togom, a otkrivena je tek u predjelu šake. Prstima pridržava okrajak toge (plašta), prebačene preko lijevoga ramena. Na prstima je mehaničko oštećenje. Lijeva ruka priljubljena je uz tijelo, savija se u laktu i pruža se prema naprijed kako bi prihvatila prebačeni završetak pale koji slobodno visi. Draperija je bogata i teška, pogotovo u predjelu prsiju, ali ipak izvedena s dozom stilizacije, dok se unatoč oštećenosti prstiju desne ruke može zamijetiti vrlo fina modelacija i umijeće antičkoga klesara.<sup>2</sup>

Vidljiva su oštećenja na čitavoj površini kipa, posebno na rubovima nabrane draperije. Općenito, degradacija površinskoga sloja skulpture uzrokovana je boravkom u mulju nasipa vranjičke rive gdje je oplahivana morskom vodom niz stoljeća. Kameni materijal je apsorbirao supstance iz tla, soli iz morskoga okoliša te morske organizme. Prije bilo kakvoga zahvata bilo je potrebno provesti odsoljavanje skulpture, opsežne analize prisutnih soli u kamenom materijalu, utvrđivanje vrste mikroorganizama na površini skulpture, mjerenje vodoupojnosti...

Izvorni oblik i nekad ugačana površina skulpture uništeni su djelovanjem atmosferilija, mehaničkim oštećenjima te djelovanjem raznih morskih organizama koji prodiru u kameni supstrat ostavljajući rupičaste tragove na vanjskoj površini kamena (slika 3).

1 Profile sastava tla izradio je dr. sc. Nenad Ivanišević prema izvješću geotehničkih i laboratorijskih istraživanja tla i podmorja poluotoka Vranjica. Izvješće je izrađeno u Institutu građevinarstva Hrvatske godine 1995.

2 Nenad Cambi, Stručno mišljenje o kipovima pronađenim u Vranjicu početkom 2004., Ministarstvo kulture RH, Konzervatorski odjel u Splitu, 6. svibnja 2004.



Slika 3

Uvećana fotografija detalja lijevoga ramena; vidljiva je rupičasta površina kamena koja je vjerojatno nastala zbog djelovanja raznih morskih organizama na površinu skulpture dok je boravila u nasipu kanala i bila u dodiru s vlažnim morskim okolišem.

Arheološke nalaze kipova, kao i kamenih arhitektonskih ulomaka s profilacijama, u ovom trenutku nije moguće dovesti u funkcionalni kontekst neke antičke građevine koja bi se nalazila na poluotoku Vranjicu. Isto tako postoji dvojba jesu li ovi nalazi *in situ* ili su doneseni kao materijal kojim je nasipana vranjička obala. Odgovore na to dat će se temeljita hidroarheološka istraživanja obale i podmorja vranjičkoga poluotoka koja su u tijeku.<sup>3</sup> Kako bi se stvorila jasnija slika o naseljenju vranjičkoga poluotoka u antici, treba povezati istraživanja i nalaze o kojima je koncem XIX. stoljeća pisao don Frane Bulić, istraživanja bečkoga sveučilišta o poniranju istočne jadranske obale tijekom posljednja dva tisućljeća i sve ostale slučajne nalaze i zabilježene materijale.<sup>4</sup>

## UVJETI U KOJIMA SE SKULPTURA NALAZILA

### Morska voda Kaštelanskoga zaljeva

Morska voda ima salinitet oko 3,5% (točnije od 3,1% do 3,8 % na različitim područjima), što znači da 1 kg morske vode sadrži 35 g otopljenih soli, uglavnom iona Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>. Gustoća vode na površini iznosi od 1020 do 1029 kg/m<sup>3</sup>, ovisno o temperaturi i salinitetu. Na većim dubinama, u oceanima, gustoća vode je 1050 kg/m<sup>3</sup> ili više; pH mor-

ske vode kreće se od 7,5 do 8,4. Morska voda sadrži više iona nego obična voda. Natrijevi i kloridni ioni zadržavaju se u vodama dugo, dok se kalcij taloži brže.

Morska voda Kaštelanskog zaljeva prilično je zagađena djelovanjem čovjeka. U Kaštelanski zaljev dugo se slijevalo više od 25% splitskih otpadnih voda od čega velik dio dolazi od industrijskih postrojenja. Osim zbog kanalizacijskih ispusta područje je zagađeno i zbog blizine tvornica cementa i salonita te prometnica. Koncentracija štetnih tvari - teških metala žive i olova te kloriranih ugljikovodika - bila je prilično visoka.<sup>5</sup> Projektom Eko Kaštelanski zaljev zagađenje je umanjeno. Cirkulacija mora uz poluotok Vranjic znatno je smanjena u odnosu na ostali dio zaljeva (računa se da se voda u zaljevu zamijeni prosječno za 30 dana). Dokaz zagađenja je razvoj velikoga broja nekih planktonskih vrsta. Proizvodima metabolizma ili procesa razgradnje organizama povećan je udio

Tablica 1

Sastav morske vode (po masi)

element	postotak	element	postotak
kisik	85,84	sumpor	0,091
vodik	10,82	kalcij	0,04
klor	1,94	kalij	0,04
natrij	1,08	brom	0,0067
magnezij	0,1292	ugljik	0,0028

Tablica 2

Molarni sastav morske vode

komponenta	koncentracija (mol/kg)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	53,6
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,546
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,469
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	0,0528
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,0282
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0,0103
<b>K<sup>+</sup></b>	0,0102
<b>CT</b>	0,00206
<b>Br<sup>-</sup></b>	0,000844
<b>BT</b>	0,000416
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	0,000091
<b>F<sup>-</sup></b>	0,000068

3 I. Radić Rossi 2008.

4 D. Kečkemet - I. Javorčić 1984, str.7-14.

5 I. Babić 1984, str. 204-207; I. Babić 2005, str. 108-116.

otopljenoga i organskoga dušika i fosfora, dok je antropogeno zagađenje uzrokovalo povećanu koncentraciju otopljenoga anorganskog dušika. Srednja temperatura mora kod Vranjica, na dubini do 5 m, je od 10°C zimi do 22°C ljeti (u prosjeku 15,4°C).

Salinitet je prilično visok, od oko 34 do 37 ‰. Zasićenje vodenoga stupca kisikom nešto je više od uobičajenih vrijednosti, prosječno oko 101±12%.

### Morski organizmi u Kaštelanskom zaljevu

Morski svijet u Kaštelanskom zaljevu je izmijenjen (poremećen) zbog antropoloških utjecaja. Zbog izrazitoga zagađenja odsutan je velik dio flore i faune, dok su neke vrste algi i bakterija, koje preferiraju takav okoliš, zastupljene u velikom broju. Od algi prisutne su modrozelenice i zelene (*Bli-dingia minima*, *Eneromorpha compressa* i *Ulva rigida*, *Ulothrix subflacida*) i crvena alga (*Catanelia repens*). Od makrobentonskih životinja prevladavaju rakovi (ciripedni račić *Chthalamus depressus*) i mekušci (školjkaš *Mytilus galloprovincialis* te puž *Bittium reticulatum*, koji je nešto brojniji).<sup>6</sup>

### Procesi propadanja kamena u morskom okruženju i utjecaj morskih organizama na skulpturu

Kao što razne atmosferske prilike utječu na nastanak oštećenja kamenih materijala na zemlji, tako se i pod morem događaju razne reakcije uzrokovane podmorskim uvjetima. Kamen koji se nalazio u morskom okruženju tijekom dugoga razdoblja može biti jednako degradiran kao i onaj na suhom. Okruženi morskom vodom, ulomci su zaštićeni od naglih oscilacija temperature ili vlage, ali su izloženi morskim strujanjima, koroziji, abraziji i trošenju te morskim organizmima koji djeluju erodirajuće na kameni materijal.

Utvrđeno je da organizmi, kojima je u potpunosti prekrivena skulptura u međuplimnoj i podplimnoj zoni, kamen razaraju biokemijski i mehanički. Prvi način je tipičan za zajednice modrozelenih alga koje mijenjaju kemizam morske vode i tako pojačavaju njezino korozivno djelovanje ili izravno otapaju stijenu svojim izlučevinama. Faunističke biocenozе - u koje spadaju spužve, ježinci i školjkaši - buše, stružu i kopaju po površini i dubini stijene. Pošto je kalcit među najmekšim petrogenim mineralima, to su procesi bioerozije unutar skupine karbonatnih stijena



Slika 4  
Površina kamena erodirana morskim organizmima (detalji)

na najizraženiji u unutrašnjoj strukturi vapnenaca. Brzina bioerozije je 0,3 do 1,0 mm godišnje.

Na skulpturi su identificirani školjkaš *Gastrochena dubia*, prstac (*Litophaga litophaga*) i polihetni puž. Spužva *Cliona* nije identificirana jer ne postoje njezini ostaci, ali su oštećenja (rupice) na kamenu karakteristična za tu vrstu. Ovi organizmi mogu se podijeliti u dvije skupine:

1. bušači (litofagne vrste) u koje spadaju bakterije, modrozelenice, spužve *Clionae*,<sup>7</sup> školjkaši *Gastrochena dubia* i *Litophaga litophaga* (prstac). Bušači razaraju unutarnju strukturu kamena, a hrane se algama i manjim organizmima s površine kamena;

2. bentonski organizmi od kojih su najčešći ciripedni račići i sedentarni poliheti.

### Prstaci *Litophaga litophaga* i školjkaš *Gastrochena dubia*

Završnu fazu pripreme podloge za prihvat ličinki vrste *Litophaga litophaga* čini školjkaš *Gastrochena dubia*. Prstac je endolitna školjka iz obitelji *Mitilidae* koja se nastanjuje unutar vapnenačkih stijena i nema je na vulkanskim stijenama. Bira vertikalne stijene s malo sedimenata u kojima dubi 10 do 20 cm duge hodnike okomite na površinu kamena. Za razliku od prstaca koji izbjegavaju položene površine zbog sedimenata i sastava flore, školjkaš *Gastro-*

6 Hidroelektra projekt 2004.

7 Spužve su jedan od organizama koji najčešće razaraju kamen. Spužva identificirana na našoj skulpturi spada u skupinu *Cliona*. One su kremenorožnjače i razaraju sav kamen pod morem. Spužva je razvila jedinstven način bušenja zasnovan na djelovanju stanica. Zakači se na podlogu i zatim prodire u kamen pomoću ameboidnih stanica koje se nalaze unutar stijenki njezina tijela te nagriže i odlama kalcitne fragmente s vapnenca. Nakon toga u kamenu ostaje labirint hodnika i rupica veličine nekoliko milimetara, a poneke spužve mogu ostaviti i tragove ljubičaste boje. Spužve su vrsta koja prva započne uništavanje kamena, a nakon nje tu se nastanjuju školjke. Vidi: A. Zundelovich - B. Lazar - M. Ilan, Chemical versus mechanical bioerosion of coral reefs by boring sponges - lessons from *Pione cf. vastifica*, Journal of Experimental Biology 210, 2007, str. 91-96, Published by The Company of Biologists 2007 doi: 10.1242/jeb.02627.



Slika 5  
Prstac i njegov životni ciklus

*chaena dubia* bira baš takvu podlogu. Prstac započinje kopanje vapnenca nakon 5 do 10 godina boravka u moru, nakon što spužva proдре u kamen. Tada je kamen izbušen toliko da mlada ličinka može useliti.

Školjka tada prodire dublje u kamen rastapajući ga kiselinom iz žlijezda sa svoje ljušture, a tome potpomaže njezino vertikalno i kružno gibanje pomoću stopala. Brojni tuneli i hodnici tako iskopani pogodno su mjesto za kasniji smještaj ostalih sesilnih vrsta. Na skulpturi je pronađen prstac i školjkaš *Gastrochaena dubia*.



Slika 6  
Detalj s poleđine skulpture

### Polihetni crvi

Polihete su mnogočetinjaši, a njih smatramo najjednostavnijim kolutičavcima. Postoje vrste koje provode slobodan način života (*Errantia*), te sjedilački oblici (*Sedentaria*). Polihetni crvi čine 44% sveukupne biomase morskih sedimenata i utječu na sve, od čestica sedimenata do sedimentnih makrostrukture.

Mnoge vrste oformljuju kružne cjevčice promjera 0,2 do 2 mm koje mogu prodrijeti i do 10 cm u unutrašnjost materijala. Neke vrste pri ukopavanju koriste čeljust, a neke buše kemijski uz mehaničku abraziju. Neke od njih se hrane uglavnom naslagama s tla, a neke filtrirajući more. One koje filtriraju čestice odgovorne su za većinu bioerozije jer stvaraju cjevaste udubine u kalcitnom materijalu. Manja abrazija nastaje zbog struganja dlaka tih životinja po stijenkama cjevčica dok se organizmi šire i povlače iz dubina.

### Istraživanja o razvoju nekih morskih vrsta na kamenoj podlozi

Na području ACI marine, lučice Zenta i lučice Split provedena su istraživanja o načinu rasta prstaca i o vremenu potrebnom za njihov rast, odnosno o vremenu potrebnom da morski organizmi započnu degradaciju kamena.<sup>8</sup> Ova su područja odabrana jer je poznata godina početka njihove izgradnje, što omogućava praćenje razvoja organizama. Nakon dvije godine na području ACI marine pregledom na stijenama uočena je spužva *Cliona sp.*, a nakon 20 godina školjka *Gastrochaena dubia*. Na području lučice Split nakon 35 godina pronađen je prstac dužine 78 mm. Isti postupak proveden je i na području Zente nakon 10 godina, ali nije pronađen nijedan primjerak prstaca, što znači da je potrebno još 25 godina da se razvije do veličine 78 mm. Prema nekim istraživanjima prstacu je za use-

<sup>8</sup> Istraživanje su obavile Iva Paduan i Željka Radić, studentice četvrtе godine Odsjeka za konzervaciju i restauraciju kamena Umjetničke akademije, pod vodstvom mentora prof. Ive Donellija.

ljavanje potrebno 5 do 10 godina nakon spuštanja kame-  
na u more. Dužinu 5 do 6 cm postiže za 15 do 20 godina,  
odnosno 12 cm za 80 godina. Ovo istraživanje daje uvid  
u brzinu razvoja morskih organizama i pomaže u gruboj  
odredbi najkraćega vremena potrebnoga da se vrste, koje  
su pronađene na ulomcima, razviju.<sup>9</sup>

## KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKI RADOVI NA SKULPTURI

### Kemijske analize štetnih soli u kamenu

Za dijagnostiku materijala iznimno je važno određi-  
vanje štetnih topljivih soli. To se postiže kvalitativnim i  
kvantitativnim kemijskim analizama. Pri tome se uglav-  
nom određuju anioni: sulfati, kloridi, nitrati i karbonati.  
Određivanje kationa (kalija, natrija, kalcija i magnezija)  
izvodi se kada se sumnja na neku određenu sol. Sulfati  
najvećim dijelom potječu iz onečišćene atmosfere, mogu  
nastati i oksidacijskim djelovanjem sumpornih bakterija  
(*Thiobacillus*), a u obalnom pojasu dio sulfata može potje-  
cati iz mora. Vrste soli prema vrstama aniona su:<sup>10</sup>

- kloridi (najčešći su u obalnom pojasu, a u građevi-  
ne mogu dospjeti i kapilarnom elevacijom iz tla kao  
nitrati)
- karbonati (natrijev i kalijev karbonat, dolaze u mate-  
rijal zbog neadekvatne upotrebe portland-cementa)
- fosfati (dospijevaju u kamen iz ptičjih fekalija).

Uz kvantitativne analize mjeri se i pH vrijednost te  
električna vodljivost vodenoga ekstrakta kamenoga  
materijala. Povišena pH vrijednost<sup>11</sup> upućuje na sadržaj  
alkalijskih karbonata, a veća električna vodljivost govori o  
povišenom sadržaju topljivih soli koje u vodi djeluju kao  
elektroliti.

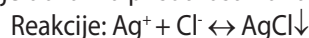
### Kvalitativna analiza

Kvalitativni testovi glavnih aniona izvode se na klasi-  
čan način pomoću reagensa.

Kloridi se određuju srebrenim nitratom uz prethodno  
zakiseljenje vodenoga ekstrakta dušičnom (nitratnom)  
kiselinom. Pojava bijeloga taloga srebnoga klorida doka-  
zuje prisutnost klorida. Obično se provodi stupnjevanje  
količine taloga i njihovo označavanje (=>). Bistar ekstrakt

znači da klorida nema i označava se (-). Vrlo slabo zamu-  
ćenje označava se (+), jače zamućenje (+ +), a ako talog  
pada na dno znači da klorida ima mnogo i označava se  
(+ + +).

**Dokazivanje klorida:** Pet mililitara vodenoga ekstrak-  
ta zakiseliti s jednom do dvije kapi koncentrirane HNO<sub>3</sub>  
do kisele reakcije i zatim dodati nekoliko kapi AgNO<sub>3</sub> (sre-  
breni nitrat) i promućkati; ako nastane bijeli sirasti talog  
to je dokaz za prisutnost klorida:



Taloži se u kiselom da se eliminira utjecaj aniona sla-  
bih kiselina (npr. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) koji bi se taložili s Ag NO<sub>3</sub> u neu-  
tralnom mediju.

**Dokazivanje sulfata:** Reagens za sulfate je barijev  
klorid (BaCl<sub>2</sub>). Ekstrakt se zakiseli s malo koncentrirane  
klorovodične kiseline (HCl). Nakon reakcije promatra se  
stupanj zamućenja, ocjenjuje se kao kod klorida i označa-  
va znakovima (-, +).<sup>12</sup>

### Kvantitativna analiza

Kvantitativnim analizama određuje se koncentracija  
pojedinih soli. Određuje se i isparni ostatak ukupne koli-  
čine topljivih soli te pH i električna vodljivost otopine. Do-  
bivene vrijednosti koncentracije aniona (klorida, sulfata i  
nitrata) svrstavaju se prema tablici u tri moguće skupine:

1. neškodljiva
2. moguća škodljiva
3. škodljiva koncentracija.

anioni	neškodljiva koncentracija (%)	moguća koncentracija (%)	škodljiva koncentracija (%)
Cl <sup>-</sup>	< 0,03	0,03 - 0,09	> 0,09
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	< 0,08	0,08 - 0,24	> 0,24
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< 0,05	0,05 - 0,15	> 0,15

Klasične metode kvantitativnih analiza klorida, sulfata  
i nitrata danas su uglavnom zamijenjene instrumental-  
nim metodama: kolorimetrijom, spektrofotometrijom,  
plamenom fotometrijom, rentgenskom difraktometrijom  
i drugima. Klasične metode su voltometrijske i gravime-  
trijske.

9 A. Šimunović - I. Grubelić 1996; I. Paduan 2008, str. 32-45.

10 H. Malinar 2003, str. 20-22.

11 pH vrijednost jednostavno se određuje pomoću pH indikatorskih traka. Papirnata traka indikatora namoči se u vodeni ekstrakt i promatra se promjena boje. Dobivena boja se uspoređi s numeriranom skalom na predlošku i očita se pH vrijednost. Električna vodljivost otopine određuje se konduktometrom. Usp. B. Crnković - Lj. Šarić 2003, str. 310-319.

12 I. Donelli 1982, str. 292-294.

**Kloridi** se određuju instrumentalno kolorimetrijskim mjerenjem nakon reakcije sa živinim tiocijanatom i feriperkloratom kod valne dužine 455 m $\mu$ . Intenzitet obojenja feritiocijanata razmjeran je kloridima sadržanima u uzorku. **Sulfati** se kvantitativno analiziraju jednakom kemijskom reakcijom kao i u kvalitativnom testu, a turbiditet (zamućenje) suspenzije barijeva sulfata mjeri se fotometrijski. Prije dodavanja barijeva klorida potrebno je dodati stabilizirajuću otopinu ( $\text{NaCl} + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) koja inhibira rast mikrokristala  $\text{BaSO}_4$  (barijev sulfat). **Nitriti** se kvantitativno određuju kolorimetrijski kao nitriti uz prethodnu redukciju sa smjesom cinka i acetatne kiseline. Potrebno obojenje za kolorimetriju dobije se reakcijom s 1-naftilaminom i sulfatnom kiselinom.

Rezultati u postotcima sami po sebi ne govore mnogo. Treba ih pretvoriti u vrijednosti dobivene na temelju iskustva koje pokazuju radi li se o bezopasnoj količini ili količini štetnoj za naš materijal. U Hrvatskoj se služimo vrijednostima štetnosti topljivih soli prema austrijskom standardu B3335-1, prikazanima u prethodnoj tablici.<sup>13</sup>

### Tehnike i metode odsoljavanja

Postupak odstranjivanja soli naziva se odsoljavanje, desalinizacija ili ekstrakcija soli. To je zahtjevan posao koji se temelji na dobro postavljenoj dijagnozi kojoj prethode analize sastava i količine topljivih soli u materijalu. Ovisno o vrstama soli te o vrsti i o sastavu (kamenoga) materijala, u praksi se upotrebljavaju razne metode odsoljavanja. Uklanjanje topljivih soli koje su se, posredovanjem vlage, akumulirale u kamenu u štetnoj koncentraciji izvodi se na sljedeće načine:

1. mehaničkim uklanjanjem (četkanjem) vidljivih nakupina soli s kamena;
2. višekratnim potapanjem u destiliranoj ili deioniziranoj vodi i u običnoj vodi ako je prikladna sastava.<sup>14</sup> Kontrolira se porast koncentracije soli u svakoj kupki kvantitativnim kemijskim analizama ili, za relativno male pokretne predmete, mjerenjem električne vodljivosti kupke;
3. prekrivanjem površine kamena ili žbuke oblogom papirnate kaše (pulpe). Pulpa je prethodno očišćena od mogućih topljivih soli ispiranjem u destiliranoj vodi. Sušenjem celulozne pulpe sol iz kamena prelazi na površinu pulpe. Postupak se ponavlja sve dok kemijske analize ne pokažu da je sadržaj soli u kamenu ispod kritične razine;

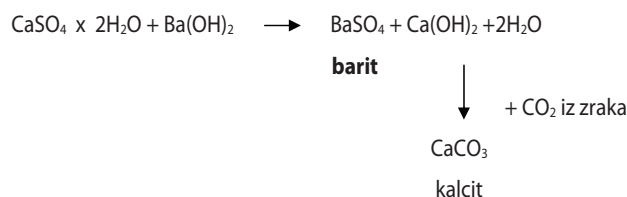
4. prekrivanjem površine kontaminirane solima apsorpcijskim glinama: atapulgitom, sepiolitom, betonitom ili diatomskom zemljom. Proces odsoljavanja odvija se kao u prethodnom postupku;
5. prekrivanjem osoljenih površina vapnenom žbukom koja ne smije sadržavati cementno vezivo. Ova tehnika je pogodna za vertikalne površine: sušenjem površine zida soli putuju prema površini i akumuliraju se u žbuci. Zasoljena žbuka se odstranjuje i postupak se ponavlja do spuštanja sadržaja soli na neštetni minimum. Ispiranje raspršenim mlazom vode;
6. elektrofizikalnim metodama. Higroskopna vlaga sanira se elektrokinetičkom metodom (elektrodijalizom, tzv. elektrosendvičem). Elektrosendvič se sastoji od tri sloja porozne sintetičke spužve između kojih su ubačene mrežaste elektrode od nehrđajućega čelika. Takav sendvič natopi se destiliranim vodom i prisloni na površinu zida koju treba odsoliti. Krajevi mrežastih elektroda spoje se na izvor istosmjerne električne struje napona 60 V i to tako da je elektroda bliža objektu spojena na plus pol (+), a dalja na minus pol (-). Destilirana voda iz spužve otapa soli, a elektrokinetički efekt uzrokuje gibanje otopine prema vanjskoj spužvi. Prema anodi putuju anioni topljivih soli ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), a prema katodi kationi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Anioni se na anodi pretvaraju u odgovarajuće kiseline i potom, s određenim reagensima, u netopljive produkte ili se u tekućem obliku cijede u posebnu posudu kako ne bi kontaminirali zidne površine. Kationi se kod katode zaustavljaju i prelaze u hidrokside i konačno u karbonate. Ovom se metodom postižu dva učinka: desalinizacija i isušivanje zida;
7. kemijskom pretvorbom štetnih topljivih soli u teško topljive. Štetni kalcijev sulfat,  $\text{CaSO}_4$ , pretvara se u neštetni barijev sulfat,  $\text{BaSO}_4$ , reakcijom s barijevim hidroksidom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Ako kemijske analize pokažu prisutnost kalcijeva sulfata (gipsa) u kamenu, na ovu štetnu sol djelujemo otopinom barijeva hidroksida koja se nanosi na površinu prskanjem. Manji predmeti se mogu potopiti u otopinu. Reakcijom nastaju teško topljive soli: barijev sulfat i kalcijev karbonat.

13 B. Crnković - Lj. Šarić 2003, str. 338-339. Tablica je izrađena prema Kearson Informations Broschure, Wien 1994.

14 I. Donelli - N. Štambuk-Giljanović 2004.

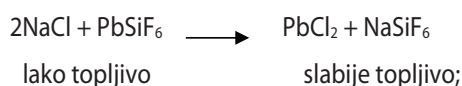


Slika 7  
Skulpture u bazenima za desalinizaciju



Nusprodukt reakcije, kalcit, je netopljiv pa se, osim saniranja higroskopnosti, postiže i konsolidirajući efekt. Radi ubrzanja procesa pretvorbe kalcijeva hidroksida u kalcijev karbonat u otopinu se dodaje urea koja se razgrađuje u amonijak i ugljikov dioksid. Nastali CO<sub>2</sub> ubrzava pretvorbu vapna u kalcit, a amonijak isparava;

8. pretvorbom topljivih alkalijskih soli u teže topljive komplekse. Kameni zidovi s visokim sadržajem štetnih alkalijskih soli (natrijeva ili kalijevih klorida, sulfata, nitrata i karbonata) mogu se premazati otopinom olovnoga heksafluorosilikata. Taj preparat s navedenim alkalijskim solima tvori teže topljive kompleksne soli pa tako smanjuje opasnost od destrukcije kamena:



9. desalinizacijom vakumiranjem (postupak je u fazi ispitivanja).

## DESALINIZACIJA

Kamen koji je niz godina boravio u vlažnome tlu ili u moru bio je izložen djelovanju vode s više ili manje otopljenih soli. Nakon vađenja na površinu kamen se počinje sušiti. Tada nastaje problem jer pri sušenju iz pora kamena izlazi vlaga, a na površini i neposredno ispod nje akumuliraju se topljive soli iz skupine sulfata, klorida i nitrata. Te skupine sulfata, klorida i nitrata tijekom vremena svojom kristalizacijom uzrokuju erodiranje površine kamena, najprije u vidu osipanja, a zatim lomljenja većih fragmenata.<sup>15</sup>

Nakon već spomenute dokumentacije zatečenoga stanja i našega saznanja o tome da su skulpture niz stoljeća boravile u mulju nasipa vranjičke rive te bile u izravnom ili posrednom doticaju s morskom vodom, najprije je trebalo izgraditi bazene za desalinizaciju. Bazeni dimenzija 2 m x 1 m napravljeni su od drvenih greda i dasaka obloženi PVC folijom radi vodonepropusnosti (sl. 7).<sup>16</sup>

Otopljene soli difuzijom prelaze iz skulpture u vodu, a voda koja još nije zasićena topljivim solima prodire u skulpturu i nastavlja proces otapanja soli sve dok se ne

<sup>15</sup> H. Malinar 2003, str. 20-23.

<sup>16</sup> Za pomoć zahvaljujemo djelatnicima Arheološkoga muzeja u Splitu.



izjednače koncentracije dviju otopina koje su u međusobnom dodiru. Kad se u bazenu uspostavi ravnoteža koncentracije soli u vodi s koncentracijom soli u kamenu, proces prestaje i vrijeme je za promjenu vode u bazenu. Voda kontaminirana topljivim solima prazni se iz bazena, a bazen se puni novom, čistom vodom.<sup>17</sup>

### Općenito o solima i njihova destrukcija kamenoga materijala

Građevni materijali - kamen, opeka i žbuka - podložni su različitim procesima starenja i propadanja. Jedan od češćih uzroka propadanja je vlaga koja kapilarnim putem donosi soli u njihov porni prostor. Destruktivni procesi imaju vrlo složen fizikalno-kemijski karakter. Soli na našem kipu sušenjem materijala migriraju s vodom prema površini. Isparavanjem vlage one zaostaju na površini te se koncentriraju i kristaliziraju. Tako nastaju svijetle mrlje na površini. Čestim izmjenama sušenja i vlaženja njihova se koncentracija sve više povećava. Volumen kristala dostiže volumen pore u materijalu te rastu kristalizacijski tlakovi unutar pora (subflorescencija).<sup>18</sup> Posljedica toga je pucanje materijala, ljuskanje i »šećerasto osipanje«.

### Proces desalinizacije rimske mramorne skulpture muškarca u togi

Nakon potapanja skulpture u bazen za odsoljavanje zamolili smo dr. sc. Nives Štambuk-Giljanović za pomoć pri analizi vode u postupku desalinizacije.<sup>19</sup> Postupak desalinizacije provodi se praćenjem koeficijenta korozivnosti (K) u vodovodnoj vodi. Vode su razvrstane po sklonosti korozivnosti, po K1 koji čini omjer zbroja sulfata i klorida prema karbonatnoj tvrdoći (alkalitetu). K1 služi za praćenje procesa ispiranja. Kao mjera za ocjenu korozivnosti vodâ izračunava se koeficijent K po Larsonu i Skoldu.<sup>20</sup>

$$K1 = \frac{Cl + SO_4}{ALKALITET} \text{ ekv}$$

Vode se razvrstavaju u tri skupine :

- nekorozivne (K1 < 0,2)
- malo korozivne (K1 0,2 - 0,65)
- veoma korozivne (K1 > 0,65).

Voda iz vodovodne mreže u koju se potapaju kameni ulomci mora biti nekorozivna, tj. vrijednost koeficijenta korozivnosti mora biti <0,2 da bi se upotrijebila za desalinizaciju. Većina naših krških vodâ ima upravo tu vrijednost. Naše su vode meke.

Desalinizacija kamenih ulomaka u vodovodnoj nekorozivnoj vodi olakšava i znatno pojeftinjuje postupak prve faze konzervacije kamenih ulomaka. Njezina prednost je u tome što soli iz kamena ne izvlači naglo kao destilirana, već postupno. Postupak za ulomke od vapnenca traje šest do osam mjeseci, a za mramorne ulomke nešto duže. Desalinizacija se provodi dok se K uzorka vode iz bazena ne spusti na nekorozivnu razinu vodovodne vode.<sup>21</sup>

### Rezultati analize vode iz bazena

Nakon mjesec dana iz bazena je uzet uzorak vode (1 litra) za analizu. Iz rezultata analize prisutnih klorida i sulfata te alkaliteta izračunali smo koeficijent korozivnosti:

$$\begin{aligned} Cl \text{ mg/l} &= 24 \\ SO_4 \text{ mg/l} &= 11,9 \\ CaCO_3 \text{ (tvrdoća) mg/l} &= 188 \\ CaCO_3 \text{ (alkalitet) mg/l} &= 172 \end{aligned}$$

Da bismo mogli izračunati K1 i K2, trebalo je sve mg/l pretvoriti u ekvivalente i to na sljedeći način:

$$\begin{aligned} Cl &- 24\text{mg/l} \quad / :35,5 = 0,676 \text{ ekv} \\ SO_4 &- 11,9 \text{ mg/l} \quad / :48 = 0,248 \text{ ekv} \\ Alkalitet &- 172 \text{ mg/l} \quad / :50 = 3,44 \text{ ekv} \end{aligned}$$

$$K_1 = \frac{Cl + SO_4}{ALKALITET} \text{ (ekv.)} = 0,268$$

$$\begin{aligned} K2 &= \frac{NKT}{KT} = \frac{(UKUPNA TVRDOĆA - KARBONATNA)}{KARBONANTNA TVRDOĆA} = \\ &= \frac{3,76 - 3,44}{3,44} = 0,093 \text{ ekv} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Iz toga se može izračunati i natrij: } Na &= K1 - K2 = 0,268 \\ &= 7,358 \text{ mg/INa} \end{aligned}$$

17 Primijenili smo iskustvo stečeno u postupku desalinizacije kamenih ulomaka iz lapidarija u Novigradu. Usp. I. Donelli - N. Štambuk-Giljanović 2004, str. 140- 142.

18 To se naziva eflorescencijom ili iscvjetavanjem soli. Iscvjetavanjem se izlučuju kloridi, sulfati, nitrati, karbonati i hidrokarbonati. Usp. H. Malinar 2003, str. 24-26.

19 Dr. Giljanović je voditeljica Odjela za kemijsko ispitivanje voda i atmosfere u Zavodu za javno zdravstvo u Splitu. Niz godina surađuje s Arheološkim muzejom u Splitu na analizi vode i materijala onečišćenih štetnim solima.

20 N. Štambuk-Giljanović 2002, str. 90-93.

21 Koeficijent korozivnosti K1 može služiti za praćenje ispiranja kamenih ulomaka bez obzira nalaze li se pod utjecajem mora ili podzemne vode.

Nakon drugoga mjeseca desalinizacije opet smo proveli analizu vode. Koeficijent korozivnosti bio je nešto manji od prethodnoga ( $K - 0,223$  ekv), ali proces uklanjanja prisutnih soli još uvijek nije gotov. Voda se u bazenu mijenjala svakih petnaest dana, a treća analiza, provedena šest mjeseci nakon početka procesa desalinizacije, pokazala je zadovoljavajuće rezultate. Koeficijent korozivnosti spustio se na vrijednost  $0,14$  ekv, što je bio znak da su koncentracije klorida i sulfata u vodi iz bazena prihvatljive, odnosno neopasne za kameni materijal.

Nakon procesa odsoljavanja skulptura je ostavljena da se osuši. Tijekom sušenja preostale topljive soli u samom kamenu migrirale su na površinu skulpture. To se dokazalo analizom uzorka površinskoga sloja s desne šake i analizom uzorka vodenoga ekstrakta papirne pulpe.

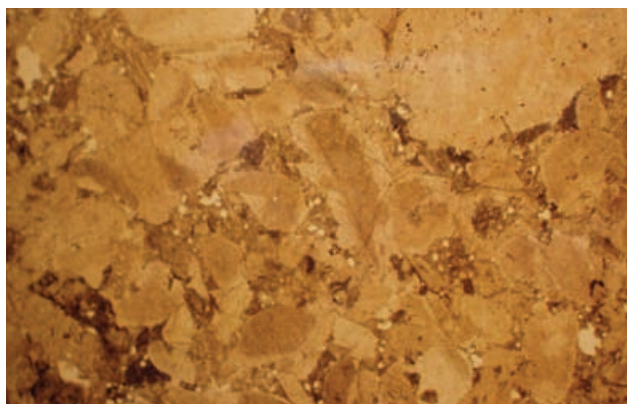
Kloride smo dokazivali prethodno opisanom reakcijom uzorka sa srebrenim nitratom, a sulfate reakcijom otopine uzorka s barijevim kloridom. Oba uzorka su bila pozitivna na prisustvo klorida (+ +). Kod dokazivanja sul-

iz uzorka vodenoga ekstrakta pulpe. U ovom slučaju test je bio negativan (-), odnosno nije došlo do pojave bijeloga taloga; voda je ostala bistra.

## DIJAGNOSTIKA

### Mineraloško – petrografska analiza

Uzorci kamena za mineraloško-petrografsku analizu uzeti su na dva mjesta na skulpturi; prvi na donjem dijelu skulpture, na prijelomu nogu, i drugi na poledini skulpture, na stražnjoj strani desnoga ramena. Pri uzimanju uzorka za mineraloško-petrografsku analizu preporučljiva količina je 40-50 grama. Uzorci se trebaju uzimati u jednom komadu ili u nekoliko manjih kompaktnih komada, a kada se to ne može uzimaju se iz praha iz bušotine. Uzorci s rimske muške skulpture uzeti su otklesavanjem na mjestima gdje je kamen već bio odlomljen (sl. 8).<sup>22</sup>



Slika 8

*Mikrofotografije uzoraka muške antičke skulpture; na desnoj fotografiji struktura je obojana kako bi se bolje uočili detalji*

fata zamućenja nije bilo, ekstrakt je ostao potpuno bistar, što je dokaz da sulfati nisu prisutni u uzorku (-).

Zbog kontaminiranosti površine kloridima obavljena je zadnja faza u procesu odsoljavanja - desalinizacija oblogom od papirne pulpe (kaše od celuloznih vlakana) i destilirane vode. Oblog od pulpe i destilirane (deionizirane) vode ostavljen je da se osuši kako bi što bolje apsorbirao i izvukao preostale soli koncentrirane na površini skulpture. Sušenjem obloga vlaga isparava i sa sobom nosi soli na površinu. Nakon sušenja i uklanjanja obloga od celulozne pulpe skulptura je oprana u destiliranoj vodi. Opet je napravljen kvalitativni test za kloride (sa srebrnim nitratom)

Mineraloško-petrografska analiza pokazala je da se radi o krupnozrnatom mramoru. Oba uzorka su na površini prekrivena tankim slojem nastalim trošenjem pod utjecajem atmosferilija (sl. 9), a zbog duboke penetracije mulja u kamen nismo uspjeli doznati o kojoj je vrsti mramora riječ.

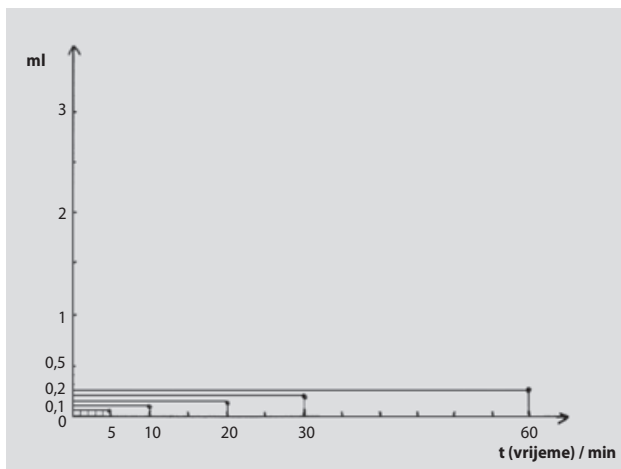
### Mjerenje vodoupojnosti

Svojstvo kamena je da pod određenim uvjetima u izravnom dodiru s vodom primi u svoju unutrašnjost određenu količinu vode. Kako bismo mogli odabrati najbolje sredstvo za zaštitu površine naše skulpture, obavljeno je mjerenje vodoupojnosti pod hidrostatskim tlakom

22 Analizu uzoraka obavio je prof. dr. sc. Vladimir Bermanec na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta u Zagrebu.



Slika 9  
Zrnata struktura mramora vidljiva nakon uklanjanja površinskog sloja nečistoće



Slika 11  
Graf mjerenja vodoupojnosti Karstenovim cilindrom (crtež Miona Miliša Jakšić)



Slika 10  
Karstenov cilindar na nadlaktici lijeve ruke skulpture

s Karstenovim cilindrom (sl. 10).<sup>23</sup> Mjerena je brzina upijanja vode u kamenu. Rezultati se prikazuju grafički tako da se na ordinatu nanosi volumen upijene vode u mililitrima, a na apscisu vrijeme upijanja u sekundama (sl.11).

Na površinu skulpture se plastelinom ili silikonom pričvrsti građuirani cilindar od 0 do 4 cm<sup>3</sup> i u njega se ulije demineralizirana voda do početne oznake. Otvor cilindra, promjera 2,7 cm, dodirno je mjesto vode s površinom kamena. Ukupna visina vodenog stupca je 9,8 cm, što odgovara tlaku od 961,38 Pa. Još je Karsten upozorio da se po mogućnosti nakon upijanja 1,0 ml vode ponovo dolije voda do oznake 0 kako se ne bi dozvolio prevelik utjecaj tlaka. Štopericom se mjeri vrijeme upijanja vode i bilježi potrošnja u mililitrima. Mjerenja se izvode u intervalima od 5, 10, 15, 20, 30 i 60 minuta, a rezultat se izražava kao brzina upijanja vode i kazuje koliko je mililitara upijeno u minuti (ml min<sup>-1</sup>). Za materijale koji slabo upijaju vodu na apscisu se nanose vrijednosti drugoga korijena vremena.

Koeficijent upijanja kapilarnošću računa se prema izrazu:<sup>24</sup>

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

A – koeficijent upijanja vode, kg m<sup>-2</sup>h<sup>-0,5</sup>

m<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – količina (masa) upijene vode, kg

S – površina kamena u kontaktu s vodom, m<sup>2</sup>

t – vremenski interval mjerenja, h

<sup>23</sup> Mjerenje vodoupojnosti vodila je mr. sc. Dragica Krstić iz Hrvatskoga restauratorskog zavoda u Zagrebu.

<sup>24</sup> G. Remy 1978.

### Uklanjanje površinskih nečistoća sa skulpture vodenom parom

Nakon uklanjanja topljivih soli iz skulpture, površinu mramora trebalo je očistiti od površinskih nečistoća, sloja prašine i supstanci iz tla koje je materijal apsorbirao. Čišćenje je obavljeno vodenom parom (sl. 12 i 13). Pranje vodenom parom slično je čišćenju vrućom vodom s brzim sušenjem jer vodena para na kamenu brzo kondenzira.

Voda kao medij za čišćenje kamena primjenjuje se za pranje i za ispiranje te za čišćenje parom. Svojstva koja su bitna za primjenu vode su njezina čistoća i temperatura, a pod čistoćom se podrazumijeva njezina biološka neaktivnost i povoljan kemijski sastav. Poželjna je tzv. meka voda, odnosno voda s manjim sadržajem kamenca.

Postoji velik izbor uređaja za čišćenje vodenom parom. Karakteristike koje određuju njihove mogućnosti i ograničenja su maksimalne vrijednosti tlaka, protoka i temperature medija (u ovom slučaju vode, tj. pare). Tlak se mjeri u uređaju i izražava se u barima; najčešće se upotrebljava niskotlačni postupak u vrijednostima od 2 do 4 bara. Tlak ovisi i o promjeru sapnice koja se koristi. Povišenjem temperature vode pospješuje se njezina efikasnost. Mogući raspon temperature je od one koja je u vodovodu pa sve do pregrijane pare od 200 °C. (To je temperatura u aparatu, jer se po izlasku iz sustava naglo snižava budući da ulazi u atmosferu koja je znatno hladnija.) Primjenom povišene temperature pospješuje se i otapanje površinskih nečistoća, a time i odvajanje organskih čestica. Čišćenje površine kamena parom preporučuje se za kompaktni kameni materijal, posebno za ispolirane mramorne površine.<sup>25</sup>

### Impregnacija (zaštita) površine skulpture

Izbor materijala za površinsku zaštitu kamena od kapilarne vlage, atmosferilija i drugih štetnih utjecaja, kao i način njihove primjene, vrlo je širok. Odluka je moguća tek kada se prouče uvjeti u kojima će se skulptura nalaziti (izlaganje u eksterijeru ili u interijeru). Općenito, tretiranjem kamenih artefakata sredstvima za zaštitu postiže se zaštita:

- od kapilarnog podizanja temeljne vode
- od oborina (kiselih kiša) i različitih oblika vlažnih kondenzatora
- od bioloških agenasa koji uzrokuju propadanje kamena

- od taloženja nečistoća koje djeluju na površinu kamena te mogu biti izvori vlage i štetnih kemijskih sastojaka.

Sredstva za površinsku zaštitu kamena različita su po svom kemijskom sastavu, novonastalim produktima, efikasnosti zaštite i trajnosti. Kod materijala za zaštitu bitni su:

- sposobnost (mogućnost) reguliranja prolaza vode i pare
- dobra zaštitna barijera od vanjskih utjecaja (klime, onečišćenja, prašine, bioloških agenasa)
- dobra kompatibilnost s petrografskim i fizičko-kemijskim svojstvima kamenoga materijala
- neznatan učinak na konačan izgled kamena (promjena boje).

U slučaju da krajnje odredište ovih dviju rimskih skulptura bude eksterijer poluotoka Vranjica ili neki drugi prostor na otvorenom, svakako bi trebalo zaštititi njihovu površinu. Sukladno navedenim karakteristikama obavljena je impregnacija amonijevim oksalatom otopljenim u vodi.

Amonijev oksalat  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  spada u anorganske materijale za površinsku zaštitu. Prednost primjene anorganskih materijala je u stvaranju mineralnih faza koje su po sastavu slične kamenu. Negativna svojstva se pojavljuju jedino ako je kameni artefakt kontaminiran topljivim solima. Međutim, kako se na ovoj skulpturi provela desalinizacija, ta negativna svojstva su eliminirana.

Razrijeđenom vodenom otopinom amonijeva oksalata može se postići reakcija jednostavne transformacije kalcita u kalcijev oksalat na površini kamena karbonatnoga sastava.



Reakcijom nastaje netopljivi kalcijev oksalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$  - mineral vevelit), koji je izvrsna zaštita za kamen. To je općenito prihvaćena metoda zaštite skulptura i ostalih materijala karbonatne prirode izloženih kiselom okolišu. Zaštitna uloga se pripisuje mnogo slabijoj topljivosti kalcijeva oksalata u usporedbi s kalcijevim karbonatom. Kalcijev oksalat je postojan na djelovanje kiselina, smanjuje vodoupojnost, a hidrofilne karakteristike kamena su potpuno sačuvane.

25 Za čišćenje skulpture korišten je stroj trgovačkoga naziva Lavor Lxx koji postiže tlak od 120 do 150 bara i temperaturu od 40°C do 140°C.



Slika 12  
Skulptura nakon vađenja iz vranjičke rive, stanje prije konzervatorskih radova



Slika 13  
Skulptura nakon desalinizacije, čišćenja vodenom parom te konsolidacije kamena

## Literatura

- I. Babić 1984 Ivo Babić, *Prostor između Trogira i Splita*, Trogir 1984.
- I. Babić 2005 Ivo Babić, *Pomak prema crnom*, Zagreb - Split 2005.
- N. Cambi 1991 Nenad Cambi, *Antička Salona*, Split 1991.
- N. Cambi 2002 Nenad Cambi, *Antika*, Zagreb 2002.
- B. Crnković - Lj. Šarić 2003 Branko Crnković - Ljubomir Šarić, *Građenje prirodnim kamenom*, Zagreb 2003.
- I. Donelli 1982 Ivo Donelli, *Rekonstrukcija antičke keramike iz Zatona kod Nina*, Almanah jugoslavenskog mediteranskog podneblja, Rijeka 1982, 291-295.
- I. Donelli - N. Štambuk-Giljanović 2004 Ivo Donelli - Nives Štambuk-Giljanović, *Uporaba vodovodne vode za desalinizaciju kamenih spomenika*, Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske 28, Zagreb 2004, 137-144.

- B. M. Feilden 1979 Bernard Melchior Feilden, *An introduction to conservation of cultural property*, Rome - Paris 1979.
- Hydroelektra projekt 2004 Hydroelektra projekt d.o.o., *Studija o utjecaju na okoliš za zahvat izgradnje pomorskih i kopnenih objekata na prostoru »Giričić« Kaštel Gomilica*, Zagreb 2004.
- D. Kečkemet - I. Javorčić 1984 Duško Kečkemet - Ivo Javorčić, *Vranjic kroz vjekove*, Split 1984.
- L. Lazzarini - M. Laurenzi Tabasso 1986 Lorenzo Lazzarini - Marisa Laurenzi Tabasso, *Il restauro della pietra*, Padova 1986.
- H. Malinar 2003 Hrvoje Malinar, *Vlaga u povijesnim građevinama. Sistematika, dijagnostika, sanacija*, Zagreb 2003.
- T. Marasović 1983 Tomislav Marasović, *Zaštita graditeljskog nasljeđa*, Zagreb - Split 1983.
- I. Paduan 2008 Iva Paduan, *Utjecaj mora i morskih organizama na vapnence i pješčenjake*, Split 2008 (Sveučilište u Splitu, Umjetnička akademija, diplomski rad obranjen 2008.).
- I. Radić Rossi 2008 Irena Radić Rossi, *Zaštitno arheološko istraživanje u vranjičkome podmorju 2005./2006.*, Tusculum 1, Solin 2008, 17-33.
- G. Remy 1978 George Remy, *L'état de surface d'un matériau poreux caractérisé par une mesure d'absorption d'eau*, Proceedings of International symposium on Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris 1978, 1-9 (separat rada sa simpozija).
- A. Šimunović - I. Grubelić 1996 Ante Šimunović - Ivana Grubelić, *Doprinos o saznanju o biologiji i ekologiji prstaca u Jadranu*, Pomorski zbornik 34, Rijeka 1996, 361-372.
- N. Štambuk-Giljanović 1994 Nives Štambuk-Giljanović, *Vode Dalmacije*, Split 1994.
- N. Štambuk-Giljanović 2002 Nives Štambuk - Giljanović, *Vode Cetine i njezina porječja*, Split 2002.
- N. Štambuk-Giljanović 2003 Nives Štambuk-Giljanović, *Vode Neretve i njezina porječja*, Zagreb 2003.
- M. Tajder - M. Herak 1966 Miroslav Tajder - Milan Herak, *Petrografija i geologija*, Zagreb 1966.
- J. Tišljar 1999 Josip Tišljar, *Petrologija s osnovama mineralogije*, Zagreb 1999.

## Summary

Miona Miliša Jakšić - Siniša Bizjak

### **Destructive Effects of the Sea Water to Stone Artefacts Exemplified by Conservation and Restoration of the Classical Marble Sculpture of Vranjic**

Key words: conservation, Vranjic, Classical sculpture, desalinisation, sea organisms

The paper deals with the detrimental effects of the sea and sea organisms to stone artefacts. During the Eco-Kaštela-Bay Project, while excavating a canal in the Vranjic peninsula area, among the numerous archaeological finds there was found a sculpture of a man wearing toga. The sculpture belongs to the late-Classical period, however, its origin has not been established. The mineralogical and petrographic analysis established this is a coarse-grained marble, yet its origin has not been established due to penetration of the sea ooze into the marble surface. Chemical analyses established presence of detrimental soluble salts - chlorides and sulphates.

The sculpture surface has been eroded by various sea organisms (sea sponges, lichens and various shells). The multi-centennial stay in the sea has resulted in numerous mechanical damages to the sculpture surface. Hence the fine final stone-dressing details cannot be identified. Due to the high concentrations of salts, the sculpture was desalinated for six months with tap water. Following the desalinisation, the sculpture surface was cleaned by pressurised water steam.

Following the conservation and restoration works, the sculpture has been placed in the atrium of the Split Fine Arts Academy, due to negligence of the competent authorities that should take care of the cultural heritage and its final presentation at adequate locations.