

Ana Kršinić
Ivan Tomašić
Zagreb

UTJECAJ PIGMENATA I PRIMJESA NA POSTOJANOST BOJE I DEKORATIVNOST PRIRODNOG KAMENA

UDK: 679.85

Rukopis primljen za tisak 23. 01. 2009.

Izvorni znanstveni članak

Original scientific paper

Mnogi naši crnkasto i sivkasto obojeni vapnenci zbog povećanog sadržaja organske tvari gube svježinu na vanjskim površinama, izbljeđuju i postaju puni svijetlih mrlja. Prirodna dekorativnost takvih vapnenaca postiže se njihovom ugradnjom u unutrašnjim prostorima. Pigmenti u mineralima magmatskih stijena znatno su postojaniji, ne mijenjaju se tijekom vremena. Ipak u uvjetima agresivnog okoliša npr. pod utjecajem posolice, porijeklom s morske površine, dolazi do blijedenja i nagrivanja cjelokupne površine ugrađenog kamena. Veća postojanost boje magmatskih i metamorfnih varijeteta kamena ili komercijalno granita leži u njihovom silikatnom sastavu. Metamorfne stijene nakon nekog vremena počnu gubiti svježinu svoje boje ali je intenzitet promjene primjetno manji od promjene kod sedimentnih stijena.

UVOD

Oplemenjivanje i ukrašavanje prostora u kojem živimo jedna je od temeljnih zadaća arhitektonsko-građevnog ili prirodnog kamena. Boja je pritom jedna od najuočljivijih značajki kamena, a utječe na njegovu dekorativnu, estetsku i komercijalnu vrijednost. Uz boju, na dekorativnost utječu i njegove strukturno-teksturne značajke, te mineralni i fosilni sadržaj. Kamen sedimentnog, metamorfnog i magmatskog porijeka

jekla, silikatnog ili karbonatnog sastava, bez obzira na sastav i genezu, odlikuje se širokim spektrom boja, od bijele, sive, crne, crvene, žute, zelene itd. Upotrebljava se za gradnju, oblaganje vanjskih i unutarnjih površina te u ukrasnoj kamenoj plastici.

Pored fizičko-mehaničkih svojstava, za ocjenu vrijednosti kamena važna je postojanost i stabilnost boje. Ona ponajviše ovisi o mineraloško-petrografskom sastavu i o različitim primjesama, ali i o načinu na koji je kamen izložen djelovanju različitih čimbenika na mjestu ugradnje, ponajviše utjecaju atmosferilija u urbanom okolišu. Promjene uzrokuju blijedenje i gubljenje obojenja primarnih sastojaka pojedinih varijeteta prirodnog kamena.

Stabilnost i postojanost boje prirodnog kamena na vanjskim površinama posebno je osjetljiva kod sivih i crnih vapnenaca. Poznavanje procesa gubljenja boje kamena uslijed djelovanja vanjskih čimbenika izuzetno je važno za industriju kamena kao i kod restauracijskih zahvata na kamenoj baštini.

BOJA MINERALA

Prvo fizičko svojstvo koje uočavamo na mineralu njegova je boja. Boja se može promatrati na razini cijele stijene, ali i na razini pojedinog minerala koji gradi tu stijenu. Boja minerala nastaje kao posljedica apsorpcije, refleksije ili prolaska vidljive (bijele) svjetlosti kroz taj mineral. Vidljiva (bijela) svjetlost se pomoću staklene prizme može rastaviti na sastavne boje – crvenu, narančastu, žutu, zelenu, plavu, modru i ljubičastu – odnosno spektar vidljive svjetlosti. Minerali prema boji u ovisnosti o vidljivoj (bijeloj) svjetlosti mogu biti prozirni, neprozirni, bezbojni i obojeni.

Bezbojni minerali propuštaju bijelu svjetlost u cijelosti. Prozirni minerali propuštaju najveći dio svjetlosti, a mali dio apsorbiraju. Kroz prozirne minerale poput kalcita, kvarca, dijamanta i gipsa svjetlost prolazi nepromijenjena za ljudsko oko te se kroz njih može čitati.

Za razliku od prozirnih, neprozirni minerali ne propuštaju bijelu svjetlost već je apsorbiraju, odajući pri tom svoju specifičnu boju. Minerali poput piritita i magnetita imaju žutu odnosno crnu boju.

Obojeni minerali dio bijele svjetlosti apsorbiraju, a dio reflektiraju, te poprimaju boju reflektirajuće svjetlosti. Rubin apsorbira sve boje vidljivog spektra osim crvene, koju reflektira, dok smaragd reflektira zelenu, a safir plavu boju. Obojeni minerali mogu biti idiokromatski i alokromatski.

Idiokromatskim mineralima boja je sastavni dio kemijskog sastava. Takvi minerali u svom kemijskom sastavu sadrže elemente (kromofore), koji apsorbiraju samo određeni dio vidljive bijele svjetlosti. Alokromatskim mineralima boja nije uvjetovana kemijskim sastavom već potječe od elemenata (kromofora) koji se nalaze u tragovima kao primjese u mineralu ili od sitnih uklopaka drugih minerala. Fluorit je bezbojan kada mu sastav nije onečišćen malom količinom elemenata kromofora, no u većini slučajeva je žut, zelen, ljubičast, modar ili čak ružičast.

Dobar indikator razlikovanja idiokromatskih od alokromatskih minerala je crt ili ogreb. Crt ili ogreb nastaju pri paranju minerala u sitan prah. Boja ogreba idiokro-

matskih minerala je ista kao i boja minerala koji se para, dok se kod alokromatskih minerala boja ogreba razlikuje od boje minerala.

Elementi kao titan, vanadij, krom, željezo, mangan, kobalt, nikal ili bakar mogu obojiti mineral kada su njegov sastavni dio, odnosno dio kemizma minerala, ili kao primjese prisutne tek u tragovima. Određeni elementi koji uzrokuju pojedine boje u idiokromatskim mineralima, uzrokuju iste boje i u alokromatskim mineralima. Posebno treba naglasiti da isti element može prouzročiti drukčije boje u različitim mineralima uslijed različitog intenziteta zahvaćenosti oksidacijom tog elementa. Malahit i azurit sadrže bakar kao sastavni element u građi svoje kristalne rešetke. Pritom bakar boji malahit u zeleno, a azurit u modro (sl. 1). Željezo također kao najjači i najčešći kromofor boji minerale i stijene u ovisnosti o stupnju oksidacije u kojem se nalazi. Željezni oksid hematit pritom je crvene, a željezni sulfid pirit žute boje.



Sl. 1. Uzorak iz Kreševa čuvan u zbirci Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, RGNF-a u Zagrebu

BOJA PRIRODNOG KAMENA MAGMATSKOG PORIJEKLA

Udio i raznolikost mineralnih vrsta određuje boju kamena. Tako na primjer kod granita, dijabaza i gabra, koji sadrže više različitih minerala, boja ovisi o boji pojedinih mineralnih individua, njihovoj veličini i prostornom rasporedu.

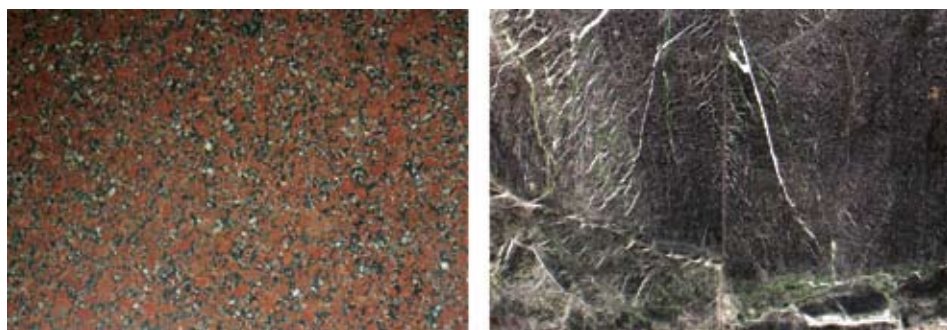
Pigmenti sadržani u varijetetima prirodnog ili arhitektonsko-građevnog kamena magmatskog porijekla dugo nakon ugradnje kamena pokazuju veliku postojanost.

Gubitak obojenja i blijedenje ugrađenog kamena vrlo su rijetki u normalnim i pravilnim uvjetima ugradnje i izloženosti u urbanom okolišu. Raznolikost obojenja magmatskih stijena uvjetuju dominantno minerali feldspata, plagioklasa, hornblende, augita, biotita, muskovita, kvarca i pirita. Njihova cjelokupna boja rezultat je efekta miješanja boje pojedinih minerala. Tako npr. boja granita varira od žućkastih i bijelih pa sve do različitih crvenih nijansi. Ortoklas u granitima i sijenitima kao glavni nositelj pigmenta može biti bijele, crvene ili ružičaste boje zbog primjesa u obliku listića hematita. Stoga ortoklas itekako utječe na cjelokupnu boju stijene (sl. 2, lijevo). Plagioklasi u dioritima i gabrima mogu biti bijeli, sivi pa i crno obojeni jer sadrže fero ion željeza (Fe^{2+}), za razliku od ortoklasa koji sadrži feri ion željeza (Fe^{3+}). S povećanjem sadržaja željeza i magnezija mijenja se boja od kiselih preko neutralnih prema bazičnim varijetetima magmatskih stijena. Bazične stijene stoga postaju sve tamnije, gotovo crne.

Gabro ili komercijalno crni granit duguje svoju homogenu crnu boju tamnim piroksenima, plagioklasima i amfibolima punim željeza. Hornblende i augiti kao nosioci željeza i magnezija su zelene do crne boje. U dugotrajnom dodiru s vodom, posebice morskom, oksidiraju te poprimaju smeđu boju. Biotiti su, zbog sadržaja fero željeza, tamno smeđi do crni minerali. Tako je na primjer stijena labradorit vrlo atraktivna kao prirodni kamen s obzirom da u njoj mineral labrador iz skupine plagioklasa reflektira u nijansama modre boje. Ta se pojava naziva glaukiziranje.

Pirit je, kao česti mineralni sastojak svih magmatskih stijena, nepostojan u oksidacijskim uvjetima koji obično vladaju na mjestu ugradnje. S vremenom oksidira i prelazi u željezne okside, smeđu limonitnu tvar i hidrokside uz oslobađanje sumporne kiseline. Zbog produkata oksidacije vrlo je nepoželjan sastojak u dekorativnom kamenu.

Dijabaz koji se koristi kao arhitektonsko-građevni kamen tamnosive je do tamnozeleno boje, a ponekad je gotovo crn. Serpentin (sl. 2, desno) ukrasni je kamen zelene boje u različitim tonovima, što ovisi o količini željeza. Veća količina željeza daje serpentinu tamniju boju koja je mjestimice posve crna.



Sl. 2. Varijetet crvenog granita (lijevo) i serpentinit (desno)

BOJA PRIRODNOG KAMENA METAMORFNOG PORIJEKLA

Pigment i boja metamorfnihi stijena potječu iz magmatskih i sedimentnih, koje su prethodno bile podvrgnute metamorfozi. Nijanse obojenja pojedinih varijeteta gnajsa i škrljevca nalik su boji magmatskih stijena iz kojih su nastale. Sadrže iste, nepromijenjene i relativno postojane pigmente. Sedimentne stijene pri metamorfozi pretrpjet će znatne promjene boje. Obojeni vapnenac uslijed sadržaja fino raspršenog limonita, dat će bijeli mramor s nekoliko raspršenih zrnaca hematita te ponekad magnetita, ovisno o promjeni oksidacijskih uvjeta. Organska tvar tamnosivih i crnih vapnenaca metamorfizirat će u koncentrirane i izdužene crne nijanse grafita unutar bijelog mramora.



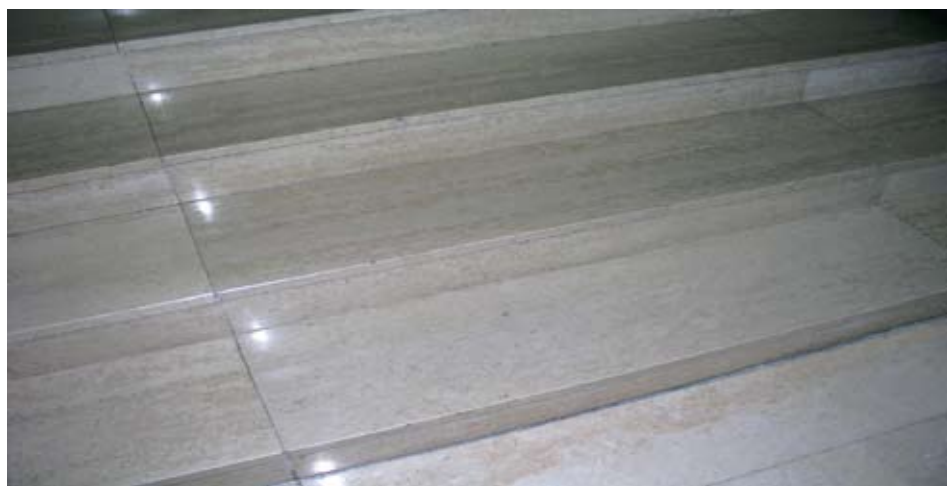
Sl. 3. Kamenospisna geološka karta Hrvatske

Mramori, ovisno o izloženosti vanjskim čimbenicima, ponajviše utjecaju atmosfere urbanog okoliša, tijekom vremena znatno manje gube primarnu boju od vapnenaca. Kvarciti mogu biti visoko ili slabo dekorativni ovisno o primjesama i sadržaju pojedinih pigmenata. Na tržištu se danas mogu pronaći visoko dekorativni plavi varijeteti kvarcita koji svoju boju duguju mineralima poput ribekita i lapis lazulija. Najbolji primjer upotrebe ovakvih kvarcita iz uvoza (sl. 3) može se vidjeti na podu atrija Hrvatskog prirodoslovnog muzeja u Zagrebu na Gornjem gradu. Ugrađen u Kamenospisnu kartu Hrvatske, simbolizira modro Jadransko more. Vrlo je postojane boje. Svi ostali varijeteti prirodnog kamena upotrijebljeni na ovoj karti, porijeklom iz Hrvatske, simboliziraju kopno i geološku građu pojedinih područja.

BOJA PRIRODNOG KAMENA SEDIMENTNOG PORIJEKLA

Boja vapnenaca, dolomitiziranih vapnenaca, breča, vapnenih pješčenjaka konglomerata i travertina posljedica je boje minerala kalcita i dolomita, ali i primjesa u mineralima i vezivu. U vapnencima kalcit može biti bijel, ali i različito obojen od primjesa, žute, crvene, sive i crne boje. Minerali željeza među najjačim su i najčešćim pigmentima te mogu bojati stijene od jarko crvene i narančaste, preko žute, smeđe, zelene i plave pa sve do crne boje. Varijacija boje ovisi o značajkama oksidacijskih uvjeta kojima je sediment bio podvrgnut. Željezo se u sedimentnim stijenama pojavljuje kao oksidirano feri željezo (Fe^{3+}) i kao fero željezo (Fe^{2+}) u reduciranom stanju. Feri ioni se mogu pojaviti u crvenom hematitu (Fe_2O_3), u crvenkastosmeđem do smeđežutom getitu (FeOOH) i često kao žuti amorfni limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Čak i male količine sitno raspršenog hematita mogu obojiti stijenu od svijetložute nijanse preko žute, smeđe pa sve do crvene. Crveni vapnenci zbog svoje boje mogu biti poželjan dekorativni kamen.

Kao primjer možemo navesti varijetet istarskog *onkolitnog* vapnenca, koji na tržište dolazi pod komercijalnim imenom *Kanfanar* ili *Giallo d' Istria* (*istarski žuti*). U njegovoj se strukturi ističu brojni tamniji žućkastosmečkasto nijansirani onkoidi (sl. 4) uloženi u mikritsko vezivo.



Sl. 4. Istarski onkolitni vapnenac Kanfanar

Fero ioni se u vapnencima javljaju kao fino raspršeni crni željezni sulfid ili kao sivi željezni karbonat. Većina sedimentnih stijena sačuva svoju boju od vremena postanka. Boja je tako odraz uvjeta postanka u oksidacijskoj ili redukcijskoj sredini. Nijanse u promjeni boje sedimentnih stijena odraz su uvjeta okoliša u tijeku sedimentacije, dijageneze i procesa trošenja. Feri ion željeza je kemijski stabilniji od fero iona željeza pri procesu trošenja. Minerali kao pirit, magnetit, biotit, klorit, i siderit sadrže divalentno ili fero željezo. Takvi minerali s vremenom, uslijed oksidacije, prelaze u feri željezo nastankom žućkastih mrlja koje se s vremenom povećavaju. Utvrđeno je da se obojenje sedimentnih stijena, posebno različitih varijeteta vapnenaca, mijenja u svim mogućim nijansama od bijele, žućkastobijele, žućkaste, žućkastosmečkaste, smečkaste, smeđe pa sve do crvene



Sl. 5. Crni *litiotis* vapnenac s ostacima školjke *Lithiotis problematica* (lijevo) i brački vapnenac *rasotica* (desno) ugrađen na unutrašnju vertikalnu površinu

i crne boje, ovisno o udjelu organske tvari, fosilnog kršja te udjela i odnosa ferio i feriona željeza. Vapnenci mogu biti i zelenkasti uslijed primjesa glaukonita.

Dok su žuta i crvena obojenja vapnenaca postojana, siva i posebno crna obojenja su nepostojana. Sivi i crni vapnenci su ponajviše obojeni ujednačenim ili promjenljivim udjelom raspršene organske tvari. Pod djelovanjem atmosferilija oksidiraju i izblijede, gube svježinu, postaju svijetlosivi, puni svijetlih mrlja. Takvi varijeteti kamena nisu pogodni za ugradnju na vanjskim površinama. Njihova dekorativnost dolazi do punog izražaja prilikom oblaganja unutrašnjih površina. Izrazito dekorativni crni *litiotis* vapnenac s ostacima školjke *Lithiotis problematica* (sl. 5 lijevo) i tamnosivi do crni *lipovečki* vapnenac (sl. 6) pogodni su za unutarnja oblaganja. Cjelokupna masa *lipovečkog* i *litiotis* vapnenca, impregnirana je finom bituminoznom organskom tvari. Osjetljivi su na utjecaj egzogenih čimbenika. Prirodna tamnosiva boja *lipovečkog* vapnenca, sporadično crna i plavkasta na vertikalnim vanjskim površinama, ovisno izloženosti atmosferilijama,



Sl. 6. *Lipovečki* vapnenac zahvaćen oksidacijom



Sl. 7. Varijeteti prirodnog kamena Rosso Dalmatia i Veselje unito ugrađeni u oltar sv. Josipa u crkvi Gospe Sinjske

Kao primjer lijepo obojenog i na tržištu traženog i izrazito visoko dekorativnog vapnenca možemo istaknuti kamen *Rosso Dalmatia*. Kataklažirani i stilolitizirani foraminiferski vapnenac izgrađen je od gustih i jedrih fragmenata pastelno žućkastocrvenkaste do crvenkaste boje. Porijeklo boje najvjerojatnije možemo pripisati limonitu i hematitu. Detaljna istraživanja nisu provedena. U crvenkastoj osnovi pojedinih skeleta nalaze se skeleti sitnijih i krupnijih foraminifera. Petrografski je određen kao kataklažirani i stilolitizirani foraminiferski vapnenci brečolikog izgleda sastavljeni od fragmenata u rasponu od biomikrita do biosparita. Kontakte na rubovima fragmenata obilježavaju brojni obojeni crvenkasti stiloliti. Sporadično su „otvoreni“ i oštećeni u obliku spleta mikropukotina, kao posljedica naprezanja među fragmentima. *Rosso Dalmatia* s bijelim bračkim vapnencem *Veselje unito* pruža odličnu kombinaciju kao što se vidi na slici 7 na kojoj je prikazana unutrašnjost crkve Gospe Sinjske.

ZAKLJUČAK

Stabilna i postojana boja kamena podiže njegovu dekorativnu i komercijalnu vrijednost. Kod primjene treba posebnu pozornost posvetiti postojanosti boje kamena ovisno o utjecaju brojnih i nepredviđenih čimbenika kojima može biti izložen nakon ugradnje posebice na vanjskim horizontalnim i vertikalnim površinama. Danas je sve češće potrebno obaviti konzultacije sa stručnom osobom u pogledu postojanosti boje, ali i u pogledu postojanosti prirodnog kamena općenito.

mijenja se u sivkastoplavkastu do bjelkastu u različitim nijansama (sl. 6). Manja atraktivnost ovog vapnenca, s obzirom na boju, može se poboljšati ukoliko se sporadične žućkastosmede slojne površine (rezultat limonitizacije) orijentiraju u zidu ili ogradi tako da budu vidljive (face beded).

Također je vrlo atraktivan različito smeđe do crno nijansiran brački *rudistni* vapnenac odnosno prirodni kamen *rasotica* (sl. 5 desno). Ispunjen znatnim sadržajem organske tvari, svoju punu dekorativnost postiže ugrađen ponajviše na vertikalnim unutrašnjim površinama.

Mnogi naši crnkasto i sivkasto obojeni vapnenci zbog povećanog sadržaja organske tvari gube svježinu na vanjskim površinama, izbljeđuju i postaju puni svijetlih mrlja. Prirodna dekorativnost takvih vapnenaca postiže se njihovom ugradnjom u unutrašnjim prostorima. Pigmenti u mineralima magmatskih stijena znatno su postojaniji, ne mijenjaju se tijekom vremena. Ipak u uvjetima agresivnog okoliša npr. pod utjecajem posolice, porijeklom s morske površine, dolazi do blijedenja i nagrizanja cjelokupne površine ugrađenog kamena. Veća postojanost boje magmatskih i metamorfnih varijeteta kamena ili komercijalnog granita leži u njihovom silikatnom sastavu. Metamorfne stijene nakon nekog vremena počnu gubiti svježinu svoje boje, ali je intenzitet promjene primjetno manji od promjene kod sedimentnih stijena.

LITERATURA

- Bilbija, N. (1984.): *Tehnička petrografija*. Naučna knjiga, 239 p., Beograd.
- Cosi, M. (1966.): *Le rocce blu: belle e sconosciute*, Parte Ia- I Graniti e le Quarziti. Marmi, Graniti, Pietre, 20-32 p., Milano.
- Dunda, S., Kujundžić, T. (2003.): *Digitalni udžbenik: eksploatacija arhitektonsko-građevnog kamena*. Ministarstvo znanosti i tehnologije; http://rgn.hr/~tkorman/nids_tkorman/Kamen/knjiga.html.
- Huang, W.T. (1967.): *Petrologija*. Savremena administracija, 398 p., Beograd.
- Marić, L. (1951.): *Petrografija*. Školska knjiga, 167 p., Zagreb.
- Šoufek, M. (1991.): *Svijet minerala*. Školska knjiga, 124 p., Zagreb.
- Tomašić, I. (2004.): Prirodni Lipovečki kamen. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1-2; 100-105, Split.
- Tomašić, I. (2004.): Prirodni kamen Rosso Dalmatia. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1-2, 35-41, Split.
- Winkler, E.M. (1997.): *Stone in Architecture: Properties, durability*, 311 p., Springer-Verlag, Berlin.
- Zheng, G., Fu, B., Duan, Y., Wang, Q., Matsuo, M., Takano, B. (2004.): Iron speciation related to color of Jurassic sedimentary rocks in Turpan Basin, northwest China. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261, 2, 421-427, Budapest.

INFLUENCE OF PIGMENTS AND ADMIXTURES ON THE COLOUR QUALITY AND DECORATIVE QUALITIES OF THE NATURAL STONE

S u m m a r y

The stable and lasting color of the stone increases its decorative and commercial value. Special attention needs to be applied to the consistent colour quality depending on the influence of numerous and unforeseen factors to which stone might be exposed after being installed, especially on outer horizontal and vertical surfaces. These days it is more and more often necessary to consult an expert regarding the consistency of the color quality as well as regarding the quality of the natural stone in general.

Many of our black and grey coloured limestones, due to the increased content of organic matter, lose their freshness on outer surfaces; they are fading and become covered with lots of light patches. The natural decorative quality of those limestones is reached through their being installed into interior spaces. The pigments in minerals of magmatic rocks are considerably more lasting; they don't change over time. Anyway, under the conditions of an aggressive environment, for instance under the influence of accumulated salt from the sea surface, fading occurs, as well as erosion of the total surface of the installed stone. Bigger stability of color in magmatic and metamorphic varieties of stone and commercial granite lays in their silicate composition. Metamorphic rocks start to lose the freshness of their colours but the intensity of change is notably smaller than with changes of sediment rocks.