

Fizičko-hemijsko raspadanje krečnjaka ugrađenih u objekte Beogradske tvrđave i mogućnost konsolidacije

Maja Z. Franković



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Fizičko-hemijsko raspadanje krečnjaka ugrađenih u objekte Beogradske tvrđave i mogućnost konsolidacije | Maja Z. Franković || 2022 ||

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0006214>

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Maja Z. Franković

**FIZIČKO-HEMIJSKO RASPADANJE
KREČNJAKA UGRAĐENIH U OBJEKTE
BEOGRADSKE TVRĐAVE I MOGUĆNOST
KONSOLIDACIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Maja Z. Franković

**PHYSICOCHEMICAL DEGRADATION OF
LIMESTONE BUILT INTO THE OBJECTS OF
THE BELGRADE FORTRESS AND THE
POSSIBILITY OF CONSOLIDATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije

Mentor:

dr Vesna Matović, redovni profesor, uža naučna oblast: Petrologija,

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Članovi komisije:

1. dr Violeta Gajić, vanredni profesor, uža naučna oblast: Petrologija, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet
2. dr Nebojša Vasić, redovni profesor, uža naučna oblast: Petrologija, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet
3. dr Ivana Carević, vanredni profesor, uža naučna oblast: Stratigrafija, Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Mentorki, prof. dr Vesni Matović, iskreno hvala za posvećenost, strpljenje, nesebično deljenje znanja, entuzijazam u radu i neprocenjivu podršku tokom svih godina doktorskih studija. Članovima komisije zahvaljujem za korisne savete i sugestije tokom izrade doktorske disertacije. Profesorima i saradnicima na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju sam zahvalna na otvorenosti i srdačnom prihvatanju pri upisu doktorskih studija i dolasku na Rudarsko-geološki fakultet.

Veliku zahvalnost dugujem Zavodu za zaštitu spomenika kulture grada Beograda koji mi je omogućio da sprovedem istraživanje, a posebno dragoj kolegici Nevenki Novaković na nesebičnoj pomoći u prikupljanju arhivske građe i materijala za eksperimentalna istraživanja. Njena predanost zaštiti Beogradske tvrđave je bila pokretač naše dugogodišnje saradnje, što je dalo podsticaj i ovoj studiji.

Prof. dr Jonjau Ranogajec sa Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu sam zahvalna na pruženoj mogućnosti da deo istraživanja obavim u Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu, a dr Bojanu Maljeviću i dr Snežani Vučetić na pomoći u realizaciji ispitivanja. Za ispitivanja na skenirajućem elektronskom mikroskopu zahvaljujem prof. dr Suzani Erić sa Katedre za mineralogiju i dr Aleni Zdravković kustosu Mineraloškog muzeja - zbirke minerala i stena Rudarsko-geološkog fakulteta, za određivanje ultrazvučnih elastičnih konstanti mr Jeleni Majstorović sa Katedre za mehaniku stena Rudarsko-geološkog fakulteta, za merenje čvrstoće na pritisak Nenadu Matoviću, dipl. ing. geol. Laboratorije za kamen i kamene agregate, Zavoda za građevinske materijale Instituta za puteve, a za ispitivanja na spektrofotometru prof. dr Zoranu Steviću sa Univerziteta u Beogradu, Tehničkog fakulteta u Boru. Dragoj prijateljici, dr Ani-Marii Velč, hvala za izradu poliranih poprečnih preseka uzoraka krečnjaka. Dr Hoze Delgado Rodriges mi je izuzetno pomogao u tumačenju rezultata merenja sile otpora pri bušenju i doprineo kvalitetu rada kroz konstruktivnu diskusiju.

Centralnom institutu za konzervaciju zahvaljujem na podršci, obezbeđivanju uslova za rad i finansiranju doktorskih studija, a kolegicama Tatjani Nedeljković i Mariji Radin na korekturi teksta. Dunji Davidović Gnjatović i Mileni Jovanović posebno hvala što su mi svakodnevno pomagale da održim balans između posla i studija.

Neizmerno sam zahvalna svojoj porodici na безусловnoj ljubavi, sigurnosti, razumevanju i poverenju koje mi poklanjaju, a Milošu, Anji i Ivanu na prijateljstvu i istrajnoj podršci.

Fizičko-hemijsko raspadanje krečnjaka ugrađenih u objekte Beogradske tvrđave i mogućnost konsolidacije

SAŽETAK

Beogradska tvrđava, spomenik kulture od izuzetnog značaja za Republiku Srbiju, izgrađena je od krečnjaka badenske starosti. Njihova litološka heterogenost, u sadejstvu sa uticajima okruženja, rezultira visokim intenzitetima raspadanja. Korelacijom intrinzičnih sa ekstrinzičnim faktorima, definisani su fizičko-hemijski procesi raspadanja ugrađenih mikrofacija krečnjaka. Aplikacijom neorganskih konsolidanata na karbonatnoj bazi (nano-kreča i Ca-acetoacetata) i alkoksisilana, te korelacijom fizičko-mehaničkih svojstava pre i nakon tretmana, ispitana je efektivnost u pogledu zaustavljanja dekohezije krečnjaka.

Određivanjem petroloških, tehničkih svojstava i mapiranjem formi raspadanja Mračne kapije kao studije slučaja, ustanovljene su dominantne forme: dubinsko i reljefno raspadanje praćeno zrnastom dezintegracijom. Kategorije oštećenja rezultiraju visokim linearnim i progresivnim indeksima, a zona najvećeg stepena oštećenosti je posledica kontakta sa permanentnim izvorom vlage. Glavni mehanizmi raspadanja Mračne kapije, mehaničko delovanje leda i soli, hemijske promene izazvane vatrom i rastvaranje usled cikličnog vlaženja/sušenja, u korelaciji sa rezultatima drugih kapija, ekstrapoliraju se i na ostale objekte Beogradske tvrđave.

Strukturna svojstva krečnjaka kontrolišu dinamiku apsorpcije konsolidanata i promenu porne mreže supstrata. Rekohezija zrna je postignuta sa svim konsolidantima, ali u različitom intenzitetu. Alkoksisilani iniciraju intenzivniju promenu fizičko-mehaničkih svojstava, dodatno smanjujući kompatibilnost sa ispitivanim krečnjacima, dok su karbonatni konsolidanti kompatibilni sa supstratom, ali male dubine deponovanja. Regulacija brzine evaporacije i ponavljanje ciklusa aplikacije imaju uticaj na efektivnost karbonatnih konsolidanata.

Ključne reči: krečnjaci, forme i intenziteti degradacije, fizičko-hemijsko raspadanje, konsolidacija, nano-kreč, Ca-acetoacetat, alkoksisilani, Mračna kapija

Naučna oblast: Geo-nauke

Uža naučna oblast: Petrologija

UDK: 7.025:552.1(043.3)

Physicochemical decomposition of limestone built into the objects of the Belgrade fortress and the possibility of consolidation

ABSTRACT

The Belgrade Fortress, a cultural monument of exceptional importance for the Republic of Serbia, was built of limestone of Baden age. Their lithological heterogeneity, in conjunction with environmental influences, results in high degradation intensities. Physicochemical degradation processes of built limestone microfacies were defined by correlating intrinsic with extrinsic factors of decay. The effectiveness in stopping decohesion of limestone by applying inorganic consolidants on carbonate base (nano-lime and Ca-acetoacetate) and alkoxy silanes, was determined by correlation of physical-mechanical properties before and after treatment.

By determining the petrological, technical properties and mapping the weathering forms of the Dark Gate, used as a case study, the dominant forms were established: back- and relief weathering, followed by granular disintegration. Damage categories result in a high linear and progressive index. The zone of the greatest damage intensity is a consequence of contact with a permanent source of moisture. The main mechanisms of disintegration of the Dark Gate, mechanical action of ice and salt and chemical changes caused by fire and dissolution due to cyclic wetting / drying, are correlated with the results of other gates and extrapolated to other objects of the Belgrade Fortress.

The structural properties of limestone control the dynamics of consolidant absorption and changes in the pore network of the substrate. Recohesion of grains was achieved with all consolidants, but at different intensities. Alkoxy silanes initiate a more intense change in physical and mechanical properties, further reducing compatibility with the tested limestones, while carbonate consolidants are compatible with the substrate, but with small deposition depths. Regulation of evaporation rate and repetition of application cycle have an impact on the effectiveness of carbonate consolidants.

Keywords: limestone, weathering forms and intensities, physicochemical degradation, consolidation, nano-lime, Ca-acetoacetate, alkoxy silanes, Dark Gate

Scientific field: Geo-sciences

Scientific subfield: Petrology

UDC: 7.025:552.1(043.3)

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	GEOGRAFSKI POLOŽAJ I ISTORIЈAT BEOGRADSKE TVRĐAVE.....	4
2.1.	Arhitektura kapija Beogradske tvrđave.....	6
2.1.1.	Položaj, istorijаt i arhitektura Mračne kapije.....	8
3.	GEOLOŠKA GRAĐA ŠIRE OKOLINE BEOGRADSKE TVRĐAVE.....	12
3.1.	Mezozoik.....	13
3.1.1.	Gornja jura (J3).....	13
3.1.2.	„Neokomski fliš“ (J,K).....	13
3.1.3.	Donja kreda (K1).....	13
3.1.4.	Gornja kreda (K2).....	14
3.2.	Kenoziok.....	14
3.2.5.	Miocen (M).....	14
3.3.	Kvartar.....	16
4.	UPOTREBA KREČNJAKA U GRADNJI BEOGRADSKE TVRĐAVE.....	17
5.	KLIMA BEOGRADA.....	18
6.	FIZIČKO-HEMIJSKO RASPADANJE KAMENA.....	21
6.1.	Faktori vremenskog raspadanja kamena.....	22
6.1.1.	Intrinzični faktori.....	22
6.1.2.	Ekstrinzični faktori.....	23
7.	FORME/OBLICI VREMENSKOG RASPADANJA KAMENA.....	29
8.	KRATAK PREGLED RAZVOJA KONZERVACIJE SPOMENIKA KULTURE.....	32
8.1.	Nauka u konzervaciji kamena.....	33
9.	KONZERVACIJA KAMENA.....	34
9.1.	Snimanje i dijagnostikovanje stanja.....	34
9.2.	Konzervatorsko-restauratorski tretman.....	36
10.	KONSOLIDACIJA KAMENA.....	39
10.1.	Sredstva za konsolidaciju kamena.....	39
10.1.1.	Organski konsolidanti.....	39
10.1.2.	Neorganski konsolidanti.....	42
10.1.3.	Načini aplikacije konsolidanta.....	45
10.1.4.	Ocena efektivnosti konsolidanta.....	46
11.	METODOLOGIЈA ISPITIVANJA I ANALITIČКИH POSTUPAKA.....	47
11.1.	Terenska istraživanja.....	47
11.1.1.	Uzorkovanje.....	47
11.1.2.	Mapiranje kamenih blokova fasada Mračne kapije.....	50
11.2.	Laboratorijska ispitivanja.....	52
11.2.3.	Optička ispitivanja petrografskih karakteristika.....	52
11.2.4.	Hemijska ispitivanja.....	53
11.2.5.	Rendgenska ispitivanja.....	53
11.2.6.	Ispitivanje fizičkih karakteristika.....	54
11.2.7.	Ispitivanje površinske dekohezije kamena – Scotch type test (STT).....	59
11.2.8.	Ispitivanje sile otpora bušenja – DRMS test.....	60
11.2.9.	Određivanje brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti – SRPS B.B8.121:1990.....	60
11.2.10.	Određivanje jednoaksijalne čvrstoće pri pritisku – SRPS EN 1926:201....	61
11.2.11.	Spektrofotometrija.....	62
11.2.12.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM-EDS).....	63

11.2.13.	Tretman konsolidacije krečnjaka.....	63
11.2.14.	Aplikacija konsolidanta.....	64
11.2.15.	Postupak konsolidacije.....	64
11.3.	Validnost tretmana.....	68
12.	PETROGRAFSKE KARAKTERISTIKE KREČNJAKA.....	69
12.1.	Litološko mapiranje fasada.....	71
12.2.	Mikrofacije ugrađenih krečnjaka.....	72
12.2.1.	Grainstone.....	72
12.2.2.	Algalni rudstone.....	75
12.2.3.	Nečisti rudstone.....	76
12.2.4.	Teksturne karakteristike grainstone i algalnih rudstone.....	76
12.3.	Hemijske karakteristike ugrađenih stena.....	77
13.	FORME VREMENSKOG RASPADANJA UGRAĐENIH KREČNJAKA	79
13.1.	Intenzitet formi raspadanja.....	79
13.1.1.	Gubitak kamenog materijala.....	79
13.1.2.	Dekoloracija/naslage – inkrustracije.....	84
13.1.3.	Odvajanje.....	85
13.1.4.	Pukotine.....	87
13.2.	Kategorije oštećenja.....	92
13.3.	Indeks oštećenja.....	94
13.4.	Korelacija oštećenja Mračne kapije i ostalih kapija Beogradske tvrđave.....	95
14.	FIZIČKA SVOJSTVA UGRAĐENIH I KONSOLIDOVANIH KREČNJAKA.....	97
14.1.	Zapreminska masa.....	98
14.2.	Poroznost.....	99
14.2.1.	Parametri porne strukture.....	100
14.3.	Upijanje vode.....	107
14.3.2.	Kapilarno upijanje vode.....	108
15.	APSORPCIJA I DEPONOVANJE KONSOLIDANATA.....	113
16.	POVRŠINSKA DEKOHEZIJA - SCOTCH TAPE TEST.....	117
17.	MEHANIČKA SVOJSTVA.....	120
17.1.	Otpornost na bušenje.....	120
17.2.	Određivanje brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti.....	127
17.3.	Određivanje jednoaksijalne čvrstoće na pritisak.....	129
18.	MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE DEPONOVANIH KONSOLIDANATA – SEM ANALIZE.....	131
19.	KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA.....	134
20.	DISKUSIJA.....	135
21.	ZAKLJUČAK.....	158
22.	LITERATURA.....	161
23.	LISTA KORIŠĆENIH SIMBOLA I SKRAĆENICA.....	183

1. UVOD

Upotreba kamena u gradnji je raširena kroz čitavu ljudsku istoriju. S obzirom da su krečnjaci stene lake za eksploataciju i obradu, značajan broj građevina koje danas štitimo kao spomenike kulture izgrađen je upravo od ovih stena. Vremenska trajnost kamena, odnosno sposobnost da tokom vremena zadrži inicijalnu veličinu, oblik, čvrstoću i izgled, zavisi od intrinzičnih faktora stene (mineralnog i hemijskog sastava, sklopa i fizičko-mehaničkih svojstava) kao i ekstrinzičnih (klime, atmosferskih agenasa, soli, bioloških i antropogenih faktora) (Bell, 1993, Steiger et al., 2014; Zornoza-Indart and Lopez-Arce, 2019). Ovi faktori deluju zajedno u brojnim kombinacijama i pokreću fizičko-hemijske procese koji dovode do vremenskog raspadanja kamena. Hemijskim procesima menja se hemizam kamena i njegov mineralni sastav, čime se menjaju i njegova prvobitna svojstva. Kod karbonatnih stena, osim gubitka materijala usled rastvaranja kalcita, hemijski procesi utiču i na razlaganje putem ispiranja lakše rastvorljivih komponenti. S jedne strane to izaziva slabljenje strukture u unutrašnjosti, a s druge, deponovanje rastvorenih supstanci na površini kamena u vidu kompaktne kore. Fizička degradacija nastaje usled razvijanja unutrašnjih napona koji se stvaraju cikličnim mržnjenjem vode/leđa, kristalizacijom/hidratacijom pritiscima rastvorljivih soli ili biološkom kolonizacijom što sve zajedno dovodi do gubitka kohezivne veze između mineralnih zrna, odvajanja i gubitka kamenog materijala. Fizički i hemijski procesi u prirodi obično deluju udruženo i utiču jedni na druge. Fizička degradacija pospešuje hemijsko raspadanje jer povećava napadnu površinu i olakšava pristup vodi, vazduhu i drugim pokretljivim fazama (Bilbija i Matović, 2009), a složenost procesa dalje rezultira nelinearnim i često haotičnim progresivnim raspadanjem kamena (Doehne and Price 2010). Sve navedeno ukazuje na kompleksnost proučavanja vremenske trajnosti kamena, a time i očuvanja kulturnih dobara izrađenih od kamena.

Egzaktno lociranje formi i intenziteta raspadanja kamena, registrovanje kategorija oštećenja uz ispitivanja petro-fizičkih svojstava ugrađenog litotipa, omogućava sveobuhvatnu procenu stanja spomenika, te povezivanje sa prisutnim intrinzičnim i ekstrinzičnim faktorima, jasno definisanje fizičko-hemijskih procesa raspadanja i njihovih uzroka. Sve to su neophodni koraci za pravilno donošenje odluke o konzervatorsko-restauratorskom tretmanu koji je potrebno primeniti na spomeniku kulture izgrađenom od kamena.

Istraživanja na polju konzervacije kulturnog nasleđa vezana su za materijalni aspekt kulturnog dobra i imaju za cilj zaustavljanje trenutnih štetnih procesa ili učvršćivanje strukture, čime daju doprinos očuvanju njegove autentičnosti i značaja kroz očuvanje originalnog materijala (Agnew 2003, Ashurst 2007). Konzervacija podrazumeva različite vrste i intenzitete intervencija, zavisno od tipa i stepena oštećenja, a konsolidacija je ključna za sanaciju aktivnog procesa raspadanja koji se ogleda u dekoheziji zrna kamena. Pored jasnog definisanja uzročnika raspadanja, za odluku o tretmanu potrebno je ispitati efektivnost i kompatibilnost potencijalnih sredstava za konsolidaciju (konsolidanata) i postupaka aplikacije sa litotipom koji će se tretirati. Svest o mogućim neželjenim posledicama neadekvatnih intervencija, intenzivirala je istraživanja na polju konzervacije kamena (Fassina, 2008), gde je konsolidacija krečnjaka područje intenzivnog višedecenijskog proučavanja. Generalno, istraživanja su bila usmerena na razumevanje uticaja intrinzičnih faktora na uspešnost tretmana, unapređenje metoda konsolidacije, razvoj novih materijala i nedestruktivnih ili mikrodestruktivnih metoda za ocenu efektivnosti konsolidacije, kao i prikupljanje podataka o efektivnosti tretmana i njihovoj kompatibilnosti sa supstratom kroz studije slučaja primene konsolidanata na različitim mikrofacijama. Optimalno, konsolidant bi trebalo da se deponuje u poremnom sistemu krečnjaka po dubini degradirane zone i da poveže dekoherentan materijal, bez da značajno promeni fizičko-mehanička svojstva krečnjaka.

Savremena konzervatorska praksa podrazumeva konsolidaciju kamena primenom organskih i neorganskih konsolidanata. U grupi organskih konsolidanata izdvajaju se proizvodi na bazi alkoksilana (pre svega tetraetoksilana - TEOS), koji u reakcijama hidrolize i kondenzacione polimerizacije formiraju polimer silicijuma (Wheeler, 2005; Doehne and Price 2010). Iako

primarno namenjeni konsolidaciji peščara, modifikacija dodavanjem katalizatora je omogućila bolju kompatibilnost sa karbonatnim supstratom, što međutim, nije uticalo na njihovu selektivnu primenu u praksi (Scherer and Wheeler, 2009). Pored toga što su ovi konsolidanti u upotrebi dugi niz godina i mada je ustanovljeno da uspešnost tretmana zavisi pre svega od supstrata, načina aplikacije i klimatskih uslova tokom očvršćavanja (Franzoni et al., 2014; Mynck et al., 2014), stepen kompatibilnosti alkoksilana sa krečnjacima i dugoročni efekti takvih tretmana još nisu u dovoljnoj meri istraženi.

Kada je reč o neogranskim konsolidantima, istraživanja na polju nanotehnologije u oblasti konzervacije u poslednjih dvadesetak godina, rezultirala su formiranjem suspenzije nano čestica kalcijum-hidroksida u alkoholima, tzv. nano-kreč (Salvadori and Dei 2001; Ziegenbalg 2008). Primene ovog materijala za konsolidaciju krečnih maltera i krečnjaka, dokazale su karbonizaciju deponovanog Ca(OH)_2 i potvrdile pozitivan rezultat u površinskoj konsolidaciji, bez negativnog uticaja na promenu fizičkih svojstava supstrata (Croveri et al. 2004; Dei i Salvadori 2006; Natali et al. 2014). Osnovni problem primene nano-kreča u konsolidaciji kamena je dubina deponovanja koja je generalno milimetarskih razmera, a zavisi od vrste rastvarača, kinetičke stabilnosti i reaktivnosti disperzije, načina aplikacije, brzine isparavanja, kao i od fizičkih karakteristika supstrata (Daniele and Taglieri, 2010; López-Arce et al., 2010; 2011; D'Armada and Hirst, 2012, Ghaffari et al., 2012; Slízková and Frankeová, 2012; Baglioni et al., 2014; Borsoi et al., 2015, 2016a, 2016b, 2017; Papatzani and Dimitrakakis, 2019). Generalno, veliki broj varijabli koje utiču na deponovanje nano-kreča još uvek zahteva ispitivanja kojima će se proveriti i optimizovati njegova efektivnost u praksi (Zornoza-Indart et. al, 2016). Sa druge strane, istraživanja se nastavljaju sa ciljem pronalaženja novih rešenja kojima bi se omogućilo dubinsko učvršćenje krečnjaka deponovanjem polimorfne modifikacije CaCO_3 u pornom sistemu, kao što su sinteza hidroksi-apatita (Sassoni et al., 2011) ili kalcijum-acetoacetata (Škrlep et al., 2014), a čiji rezultati već ukazuju na određene prednosti u odnosu na nano-kreč (Pondelak et al., 2017).

Generalno, za uspeh konsolidacije od presudne važnosti su holističko sagledavanje situacije, samog objekta i njegovog okruženja, te izbor odgovarajuće vrste konsolidanta i načina izvođenja tretmana. Neadekvatne intervencije, kao što su primena konsolidanata koji su nekompatibilni sa originalnim kamenom ili njihova neadekvatna aplikacija, za posledicu mogu da imaju nastavak procesa raspadanja, a u nekim slučajevima čak i ubrzano raspadanje u veoma kratkom roku (Doehne i Price 2010). Stoga osnovu svakog konzervatorskog tretmana čini identifikacija intrinzičnih i ekstrinzičnih faktora raspadanja, kao i ispitivanje uticaja konsolidanta na promenu svojstava kamena i dalji mehanizam raspadanja, a sam ishod tretmana je nemoguće predvideti bez prethodnih detaljnih istraživanja gde će se svaki spomenik kulture tretirati kao jedinstven slučaj.

Dosadašnja preovlađujuća praksa u konzervatorsko-restauratorskim radovima na spomenicima kulture Srbije bazirala se na restauraciji oštećenih blokova kamena tzv. „veštačkim kamenom“ (hidraulični krečni, produžni cementni ili cementni malter), najčešće bez konsolidacije oštećenog supstrata koja bi sprečila gubitak originalnog materijala i ojačala strukturu kamena. Pokazalo se da takva praksa često dovodi do nastavka procesa raspadanja i vremenom, do odvajanja „veštačkog kamena“ od supstrata (Franković et al., 2017). Razlog izostajanja konsolidacije u izvođenju konzervatorsko-restauratorskih projekata, leži u kompleksnosti i osetljivosti problematike primene konsolidanata u konzervaciji kamena, nedostatku standardizovanih konzervatorskih postupaka i nedostatku sveobuhvatnih istraživanja u okvirima kulturnog nasleđa Srbije.

Beogradska tvrđava je kulturno dobro od izuzetnog značaja za Republiku Srbiju. Izgrađena je od tzv. lajtovačkih krečnjaka – sedimenata badenske starosti, taloženih na obodima koralnih grebena toplog Panonskog mora. Strukturna heterogenost krečnjaka korišćenih u gradnji Beogradske tvrđave i vekovna izloženost različitim faktorima raspadanja, rezultirali su visokim intenzitetom degradacije, najčešće u formi gubitka kamenog materijala, što je u pojedinim slučajevima narušavalo i integritet samih objekata. Potreba za očuvanjem ovog važnog spomenika kulture Republike Srbije, posebno njenih kapija kao reprezentativnih arhitektonskih objekata koje često

sadrže i dekorativne elemente izrađene od kamena, predstavljala je motivaciju za sprovođenje ove sveobuhvatne studije. Cilj doktorske disertacije je bio određivanje petroloških, hemijskih i fizičko-mehaničkih svojstava krečnjaka ugrađenih u kapije Beogradske tvrđave, karakterizacija prisutnih oštećenja, definisanje intrinzičnih i ekstrinzičnih faktora raspadanja, definisanje mehanizama degradacije krečnjaka i kroz savremeni pristup konzervaciji, ispitivanja mogućnosti njihove konsolidacije, odnosno zaustavljanja dekohezije mineralnih konstituenata uz ocenu stepena kompatibilnosti tj. promene fizičko-hemijskih i mehaničkih karakteristika supstrata. Planiranje i realizacija istraživanja bazirali su se na sledećim polaznim hipotezama:

- Forme i intenzitet raspadanja krečnjaka Beogradske tvrđave uslovljeni su intrinzičnim - petrološkim i fizičkim karakteristikama kamena (poroznost, distribucija veličine pora i upijanje vode) i ekstrinzičnim faktorima (atmosferskim i mikroklimatskim faktorima, položajem i načinom gradnje objekta, antropogenim uticajem).
- Mapiranje tipa i kategorija oštećenja omogućava determinisanje uzroka raspadanja i indeksa raspadanja, kao indikatora brzine raspadanja i urgentnosti konzervatorskog tretmana.
- Aplikacijom konsolidanata na karbonatnoj osnovi i alkoksisilana na karbonatni kamen može se postići zaustavljanje dalje zrnaste dezintegracije u uslovima postizanja bliskih fizičkih svojstava između konsolidovanog i „zdravog“ kamena.
- Dubina precipitacije aktivne materije u porama kamena može se kontrolisati regulacijom brzine isparavanja nanetog konsolidanta.
- Konsolidanti na karbonatnoj osnovi, zbog svoje hemijske prirode, imaju bolju kompatibilnost sa poroznim karbonatnim supstratom u odnosu na alkoksisilane.
- Strukturna svojstva supstrata imaju uticaj na efektivnost konsolidacije karbonatnim konsolidantima.
- Razlike u efektivnosti primene karbonatnih konsolidanata u odnosu na alkoksisilane omogućavaju definisanje najefikasnijeg sredstva za konsolidaciju karbonatnih medijuma.

Istraživanja su bazirana na petrografskoj identifikaciji stena ugrađenih u kapije Beogradske tvrđave uz detaljno litološko mapiranje Mračne kapije u Donjem gradu, kao i mapiranje formi i intenziteta raspadanja. Korelacija rezultata sa postojećim literaturnim rezultatima drugih kapija omogućila je definisanje intenziteta i mehanizama fizičko-hemijskog raspadanja krečnjaka Beogradske tvrđave. Složeni eksperimentalni tretmani konsolidacije sprovedeni su na reprezentativnim uzorcima krečnjaka aplikacijom neorganskih konsolidanata na karbonatnoj bazi (nano-kreča i Ca-acetoacetata) i konsolidanata na bazi alkoksisilana. Validacija tretmana obuhvatila je analizu rezultata ispitivanja fizičko-mehaničkih karakteristika pre i nakon izvedenog eksperimenta.

Rezultati istraživanja ove doktorske disertacije, omogućili su realnu ocenu stanja spomenika i stepena oštećenosti na osnovu mapiranja formi i intenziteta raspadanja na fasadama Mračne kapije, zatim identifikaciju zona najvećeg stepena oštećenosti, ocenu brzine raspadanja ugrađenih krečnjaka i urgentnosti konzervatorske intervencije. Utvrđivanje intrinzičnih i ekstrinzičnih uzroka raspadanja i njihova korelacija, kao i korelacija sa zonama najveće oštećenosti, omogućili su postavljanje glavnih mehanizama degradacije krečnjaka. Određivanjem strukturnih i fizičko-mehaničkih karakteristika ugrađenih krečnjaka, definisani su intrinzični faktori raspadanja i dobijeni parametri za određivanje ocene uspešnosti tretmana konsolidacije. Kvantifikovanje efektivnosti tretmana konsolidacije krečnjaka omogućilo je ocenu razlike u efektivnosti primene karbonatnih konsolidanata i alkoksisilana.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I ISTORIJAT BEOGRADSKJE TVRĐAVE

Beogradska tvrđava se nalazi u starom jezgru Beograda, u okviru Kalemegdanskog parka sa kojim čini kulturno-istorijsku celinu. Locirana je na $44^{\circ} 49' 15,61''$ severne geografske širine i $20^{\circ} 27' 14,36''$ istočne geografske dužine, a sa zaštićenom okolinom zauzima površinu od oko 80 hektara (Sl. 1). Tvrđavu čine utvrđenja Gornjeg i Donjeg grada. Gornji grad je izgrađen na završnom grebenu šumadijske geološke ploče, tzv. *terazijskoj terasi*, na nadmorskoj visini od 125,5 m. Litice grebena gledaju prema Velikom ratnom ostrvu i ušću reke Save u Dunav, odakle teren prelazi u ravničarski panonski basen. Donji grad je smešten na njegovim odsecima i niskoj savsko-dunavskoj terasi (Stevanović, 1988).

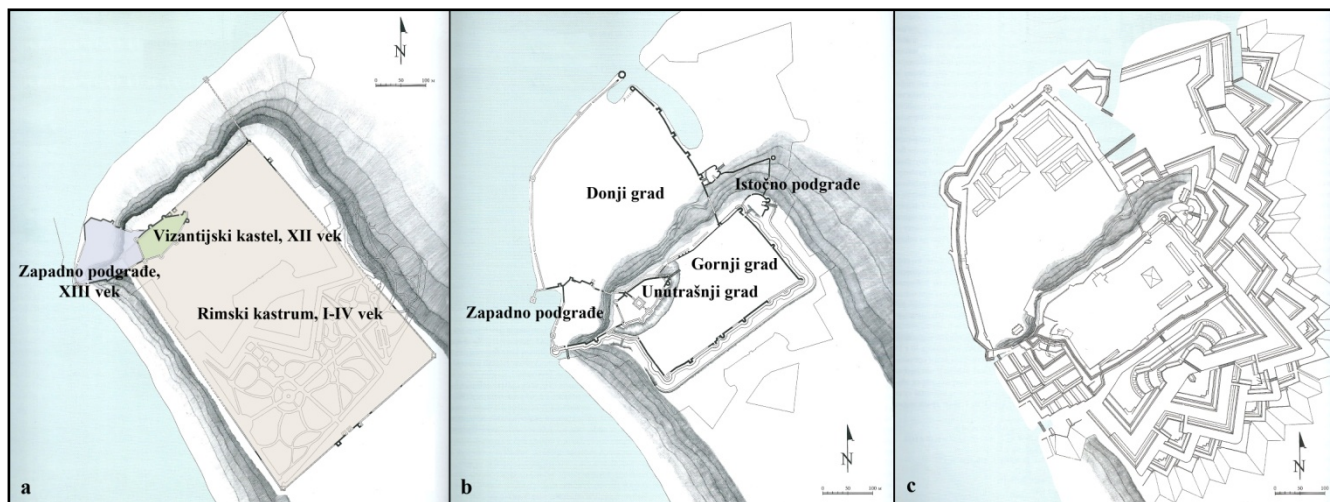


Sl. 1. Geografski položaj Beogradske tvrđave

Geografski položaj tvrđave, strateški veoma dobar, omogućio je kontinuitet naseljavanja ovog prostora od praistorije (Tasić, 1988) do danas (Popović, 2006). Prvo utvrđenje je rimski vojni logor koji datira iz vremena utvrđivanja limesa na Dunavu u I veku (Sl. 2a). Oko njega se razvijao antički Singidunum, od 46. godine do huskog rušenja 441. godine (Bojović, 1988). Utvrđenje je obnovljeno u VI veku, za vreme cara Justinijana, jer je ponovo postalo strateški važno za odbranu Carstva (Kalić, 1988). Tokom celog srednjeg veka, Beograd je bio poprište pograničnih borbi i imao je strateški karakter za sve države u čijem se sastavu nalazio (Vizantije, bugarske, Samuilove, srpske, ugarske i turske države). Zbog toga je tvrđava bila njegov važan, centralni deo, te je konstantno građena, dograđivana i ojačavana, prilagođavajući se novim zahtevima ratovanja. U tom periodu, kao značajnije faze razvoja utvrđenja izdvajaju se izgradnja vizantijskog kastela na prostoru današnjeg platoa kod *Pobednika* u XII veku i Zapadnog podgrađa na savskoj padini za vreme kralja Milutina u XIII veku (Kalić, 1988; Popović, 2006) (Sl. 2a).

Beograd je doživeo nagli uspon u periodu vladavine despota Stefana Lazarevića (1404-1427.), koji uspostavlja prestonicu i značajno proširuje utvrđenje koje je obuhvatilo Unutrašnji, Gornji i Donji grad sa Zapadnim podgrađem (Sl. 2b) (Popović, 2006). Spoljni bedemi utvrđenja imali su kosu kamenu eskarpu, što je originalna i karakteristična odlika srpskih srednjovekovnih fortifikacija (Tufegdžić, 2009). Od 1427. godine do pada pod tursku vlast 1521. godine, tvrđava je bila važno

vojno-upravno sedište južne Ugarske, a zatim i centar Beogradske banovine (Kalić, 1988). Izgrađene su isturene fortifikacije – barbakane na istočnim kapijama Donjeg i Gornjeg grada (današnji kompleks Zindan kapije), te topovske kule (današnja kula Nebojša i Jakšićeve kula) sa utvrđenjem Istočnog podgrada (Sl. 2b). Za vreme turske vlasti, tvrđava gubi pograničnu i odbrambenu funkciju, grad ekonomski jača i razvijaju se civilna naselja. U to vreme je izgrađena česma Mehmed-Paše Sokolovića na Gornjem gradu (Popović, 2006).



Sl. 2. Faze izgradnje tvrđave kroz istoriju: a) Beogradska utvrđenja od I do XIV veka; b) Beogradski grad 1521. godine; c) Beogradska tvrđava 1736. godine (dopunjeno Popović, 2006)

Prva rekonstrukcija Beogradske tvrđave u cilju prilagođavanja artiljerijskom ratovanju, izvršena je u periodu 1689-1717. godine po projektu Andrea Kornara, izgradnjom dva bastiona – Štarenbergovog ispred Istočne kapije gornjeg grada i Lorenskog sa zapadne strane, u sklopu kojeg je podignuta i današnja Kralj kapija. Obimna rekonstrukcija tvrđave je nastavljena i u drugoj fazi (1723-1739.) prema projektu pukovnika Nikole Doksata de Moreza kada je tvrđava dostigla svoj maksimalni prostorni i odbrambeni domet, a Beograd transformisan u savremen evropski utvrđeni barokni grad (Sl. 2c) (Popović, 2006).

Beogradskim mirom, 1739. godine, grad je predat Turcima uz uslov da se poruše sva utvrđenja izgrađena nakon 1717. godine. Pod turskom vlašću, podignuto je sedam novih kapija na pravcima glavnih komunikacija, a Stambol kapija je postala glavna tvrđavska kapija (Popović, 2006). Predajom ključeva grada knezu Mihailu Obrenoviću 1867. godine, tvrđava je izgubila odbrambenu funkciju. Na prilazima kapijama izgrađeni su zemljani nasipi, a od 1869. godine, počelo je uređenje kalemegdanskog parka, sa Savskim šetalištem i javnim spomenicima. Tvrđava je pretrpela velika razaranja bombardovanjima u oba svetska rata. Osim u ratnim dejstvima, utvrđenja su stradala i usled razvoja grada, izgradnje železničke pruge i saobraćajnice kojima je presečen Donji grad, kao i uređenjem Savskog šetališta sa Velikim stepeništem. Na nekadašnjem prostoru srednjovekovnog zamka, 1928. godine, postavljena je statua *Pobednika*, rad vajara Ivana Meštrovića (Popović, 2006) (Sl. 3).

Zahvaljujući pograničnom, strateški važnom položaju, burna istorija Beogradske tvrđave rezultirala je izuzetnim bogatstvom kulturno-istorijskih slojeva koji svedoče o razvoju evropske vojne arhitekture od antike do kraja XVIII veka (Popović, 2006). Zbog toga je Beogradska tvrđava 1946. godine proglašena za kulturno dobro, a 1976. godine kategorisana kao kulturno dobro od izuzetnog značaja za Republiku Srbiju.¹ Saznanja o istoriji Beogradske tvrđave kontinuirano se nadograđuju arheološkim istraživanjima i proučavanjima istorijskih izvora, a istraživanjima načina gradnje i konzervatorsko-restauratorskim radovima čuvaju se njeni materijalni ostaci i omogućavaju se prezentacija i korišćenje ovog bogatog i vrednog kulturnog nasleđa.

¹ Odluka Odeljenja za zaštitu i naučno proučavanje spomenika kulture pri Umetničkom muzeju br.1108 od 2.12.1946, Rešenje Zavoda br. 290/4 od 31.5.1965.; Odluka, „Sl. glasnik SRS“ br. 14/79 (Beogradskonasledje.rs, 2012).



Sl. 3. Današnji izgled Beogradske tvrđave (Beogradskavrdjava.co.rs/virtual-tour, 2021)

2.1. Arhitektura kapija Beogradske tvrđave

U arhitekturi Beogradske tvrđave posebno mesto zauzimaju njene kapije, jer u okviru vojne, prevashodno utilitarne arhitekture, na njima dekorativni elementi najviše dolaze do izražaja (Vulović, 1972). Danas je u okviru Beogradske tvrđave sačuvano 26 kapija, koje datiraju iz različitih perioda gradnje, od kojih je šest odabrano za predmet proučavanja ovog rada (Sl. 4, Tabela 1).

Najstarije očuvane kapije, datiraju iz prve polovine XV veka. To su Despotova, Južna i Mala kapija u Gornjem gradu, kao i Pristanišna kapija u Donjem gradu. Kapije Gornjeg grada podignute su u okviru dvojnih bedema, te se sastoje od dva lučna prolaza. Despotova kapija je najbolje očuvana. Iznad njenog unutrašnjeg prolaza nalazi se odbrambeni balkon („mašikula“) sa tri konzole, a ispod su očuvani tragovi polukružne niše, u kojoj se najverovatnije nalazila predstava Bogorodice – zaštitnice grada. Spoljašnja Despotova kapija se sastoji od zidanog luka iznad kojeg je postojala drvena galerija oivičena zidom sa zupcima (Beogradskavrdjava.co.rs, 2015a). Lučni prolazi su oblikovani pravilno klesanim blokovima kamena, dok su ostali delovi građeni poluoblikovanim ili neoblikovanim kamenim elementima nepravilnog sloga. Južna kapija, na jugoistočnom bedemu Gornjeg grada, ima istu arhitekturu kao Despotova samo drugih proporcija, jer je bila glavna kapija za ulazak u utvrđenje. Mala kapija (zapadna kapija Gornjeg grada), služila je kao komunikacija između zamka i savske padine (Popović, 2006).

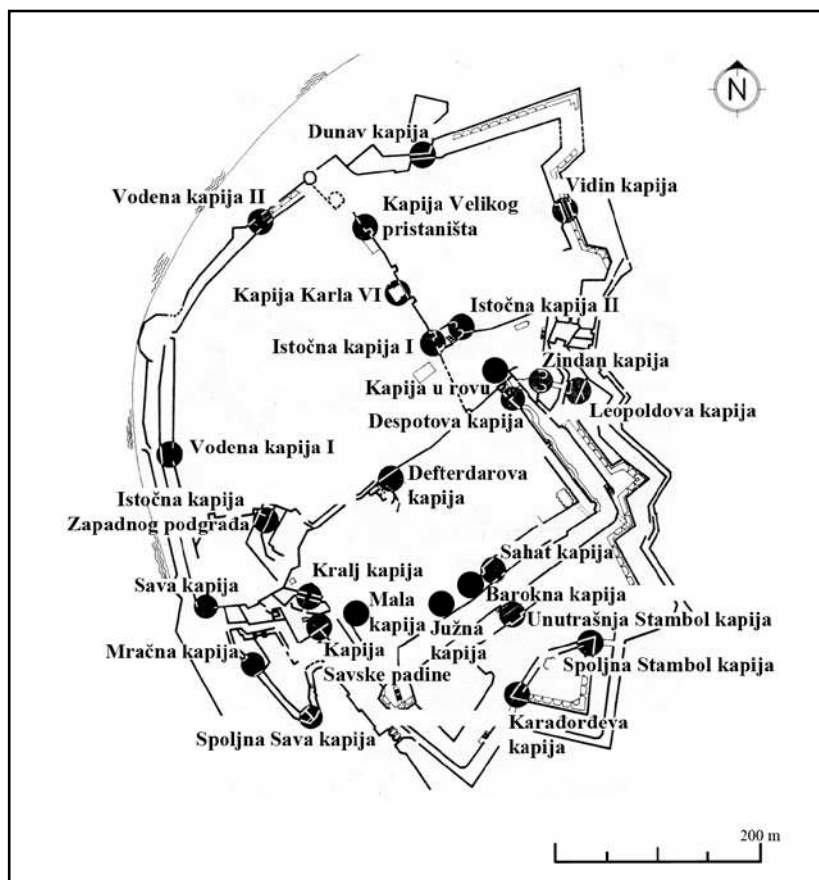
Sredinom XV veka, prebacivanjem fronta na istočnu stranu, Južna kapija je zazidana², a Despotova kapija postala glavni ulaz u Gornji grad. Ispred nje, u istom, srednjovekovnom stilu, izgrađen je kompleks polukružnog utvrđenja (barbakana) sa današnjom Zindan kapijom. U Donjem gradu izgrađena je Istočna kapija I, takođe ojačana barbakanom.

Iz vremena prve rekonstrukcije Beogradske tvrđave s kraja XVII veka, datiraju kapija Savske padine i Kralj kapija, kao i Defterdarova, Sahat i Leopoldova kapija, a u Donjem gradu Vodena kapija I i II i Istočna kapija II. Defterdarova kapija ima prolaz od opeke, bočni zidovi su od kamena i imaju niše sa prelomljenim lukovima. Kapija Savske padine je zidana u kamenu, ima luk od

² U XVII veku, Južna kapija je inkorporirana u kurtinu jugoistočnog bedema, te je danas vidljiva samo sa unutrašnje strane Gornjeg grada.

pravilnih kvadara koji se naizmenično uvlače i ispuštaju sa dekorativnim detaljem na temenom kamenu i profilisanim horizontalnim vencom iznad luka (Vulović, 1972).

Sahat i Kralj kapija imaju zidove i svod od pravilnih kamenih blokova, sa bočnih strana takođe imaju niše, a pored njih manje bočne prostorije (Popović, 2006). Glavna fasada Sahat kapije, u duhu baroka, ima dva polukružna pilastra sa kamenim kuglama i blago profilisan kordonski venac iznad kojeg su tri polukružna timpanona (Beogradskatvrđjava.co.rs, 2015b). U vreme druge rekonstrukcije tvrđave u XVIII veku, zazidana je Sahat kapija, a do nje podignuta nova, Južna kapija (današnja Barokna kapija). Izvršene su izmene na Kralj i Leopoldovoj kapiji, kada su između ostalog, fasade kapija dobile barokni izgled (Popović, 2006). Iznad čeonog kamena u luku Leopoldove kapije, uklesani su inicijali L.P. (*Leopoldus Primus*), u spomen na osvajanje Beograda 1688.









Sl. 4. Situacioni plan Beogradske tvrđave sa lokacijom kapija (dopunjeno Vulović, 1972)

godine. Kapija Karla VI podignuta je kao trijumfalna kapija na ulazu u grad, te je veoma bogato dekorisana i to: spoljna fasada ratničkim trofejima i carskim monogramom, a unutrašnja fontonom sa grbom – veprovom glavom probodenom strelom. Pomenuti dekorativni elementi baroknih fasada imali su funkciju glorifikacije centralizovane vlasti Habzburške monarhije (Stošić, 1998).

Sve kapije podignute nakon turske okupacije 1739. godine (Stambol, Karadorđeva, Vidin, Sava, Mračna i Dunavska) imaju fasade dekorisane obradom spoljnog luka i jednostavnim pilastrima, sa plastičnom dekoracijom u vidu manjih rozeta. Iznad luka Stambol kapije je plitka niša u kojoj je stajala natpisna ploča iz 1750. godine. Fasade Vidin i Mračne kapije imaju niše u kojima su verovatno bile ploče sa sultanskom tugrom, kao što je slučaj sa jedinom očuvanom pločom iznad srednjeg luka Dunavske kapije. Kapije imaju bočne prostorije za smeštaj straže, drvene mostove i vratnice od hrastovih greda, osim Dunavske koja je imala gvozdene rešetke (Vulović, 1972; Popović, 2006).

Kapije Beogradske tvrđave imale su stratešku funkciju u komunikaciji unutar utvrđenja i u povezivanju sa glavnim drumskim pravcima van utvrđenja. Njihova arhitektura je uslovljena pozicijom i funkcijom u okviru utvrđenja, ali i fortifikacionim rešenjima koja su bila aktuelna u vreme njihove gradnje. S obzirom na veliku frekvenciju kretanja i istaknuto mesto u vizuri utvrđenja, pored utilitarne, kapije imaju izraženu estetsku komponentu. Posebna pažnja je posvećivana dekorativnom oblikovanju njihovih fasada, posebno onih na glavnim komunikacionim pravcima i ulazima u utvrđeni grad. Zbog navedenih odlika, kapije Beogradske tvrđave danas imaju izuzetnu spomeničku vrednost i zauzimaju istaknuto mesto u okviru očuvanih delova utvrđenja. Iz potrebe da se prezentuju na način koji će istaći njihov kulturno-istorijski značaj, proizilazi težnja za očuvanjem autentičnosti, kako stilske, tako i materijala kojima su građene.

Tabela 1. Glavne karakteristike odabranih kapija Beogradske tvrđave (Vujičić-Vulović, 1970; Popović, 2006; Arhiva ZZSKGB)

Nazv kapije	Foto prikaz	Period gradnje	Istorijske rekonstrukcije	Sanacija i restauracija
Despotova kapija		1404. i 1427.		1936. doziđivanje delova porušenih u I svetskom ratu 1977. rekonstrukcija spoljašnje kapije 1997. restauracija spoljnog luka unutrašnje kapije i odvođenje atmosferskih voda 2002. statička sanacija, restauracija konzola unutrašnje i izrada delova praga spoljašnje kapije
Leopoldova kapija		1688. i 1690-1717.	1723. godine kapija je dobila baroknu fasadu	1960. zamena oštećenih blokova, fugovanje i patiniranje spoljašnje fasade i svoda, hidroizolacija svoda 1998. rušenje zida sa puškarnicama iznad kapije 2001-02. zamena oštećenih kamenih blokova
Kralj kapija		1693-1696.	Između 1717. i 1736. godine kapija je dobila baroknu fasadu	2007-08. hidroizolacija svoda i temelja, kompletna restauracija kapije, konzervacija-restauracija kamenih blokova obe fasade i prolaza kapije
Kapija Karla VI		1736.		1942. rekonstrukcija oštećenih delova fasada zamenom blokova ili veštačkim kamenom 1965-67. hidroizolacija svoda, statička konsolidacija, ispravljanje deformacija na lukovima, rekonstrukcija bočnih prostorija, zaštita oštećenih kamenih fasada
Unutrašnja Sтамbol kapija		1718. 1739.	Nakon 1740.	2002-03. sanacija vlage i restauracija glavne fasade 2008. restauracija i zaštita svodova i zidova od opeke unutrašnjeg prolaza, opremanje bočnih prostorija za galerijski prostor
Mračna kapija		1740-1760.		Nepoznat vremenski period - restauracija blokova kamena cementnim malterom 2008. restauracija centralnog prolaza, svoda od opeke, bočnih prostorija i toparnica, čišćenje kamenih delova obe fasade

2.1.1. Položaj, istorijat i arhitektura Mračne kapije

Mračna kapija se nalazi u Donjem gradu Beogradske tvrđave, na oko 50 m udaljenosti od reke Save. Podignuta je u okviru istoimenog bastiona na pravcu južnog prilaza tvrđavi, između unutrašnje i spoljne Sava kapije (Sl. 4) (Vulović, 1972). Sa istočne strane, bastion Mračne kapije je u kontaktu sa padinom koja se spušta sa Gornjeg grada tvrđave, sa kojim je povezan Velikim i Malim stepenišnim silazom (Sl. 5). Bastion je delimično porušen izgradnjom bulevara vojvode Bojovića koji prolazi neposredno pored kapije sa zapadne strane.



Sl. 5. Pozicija Mračne kapije

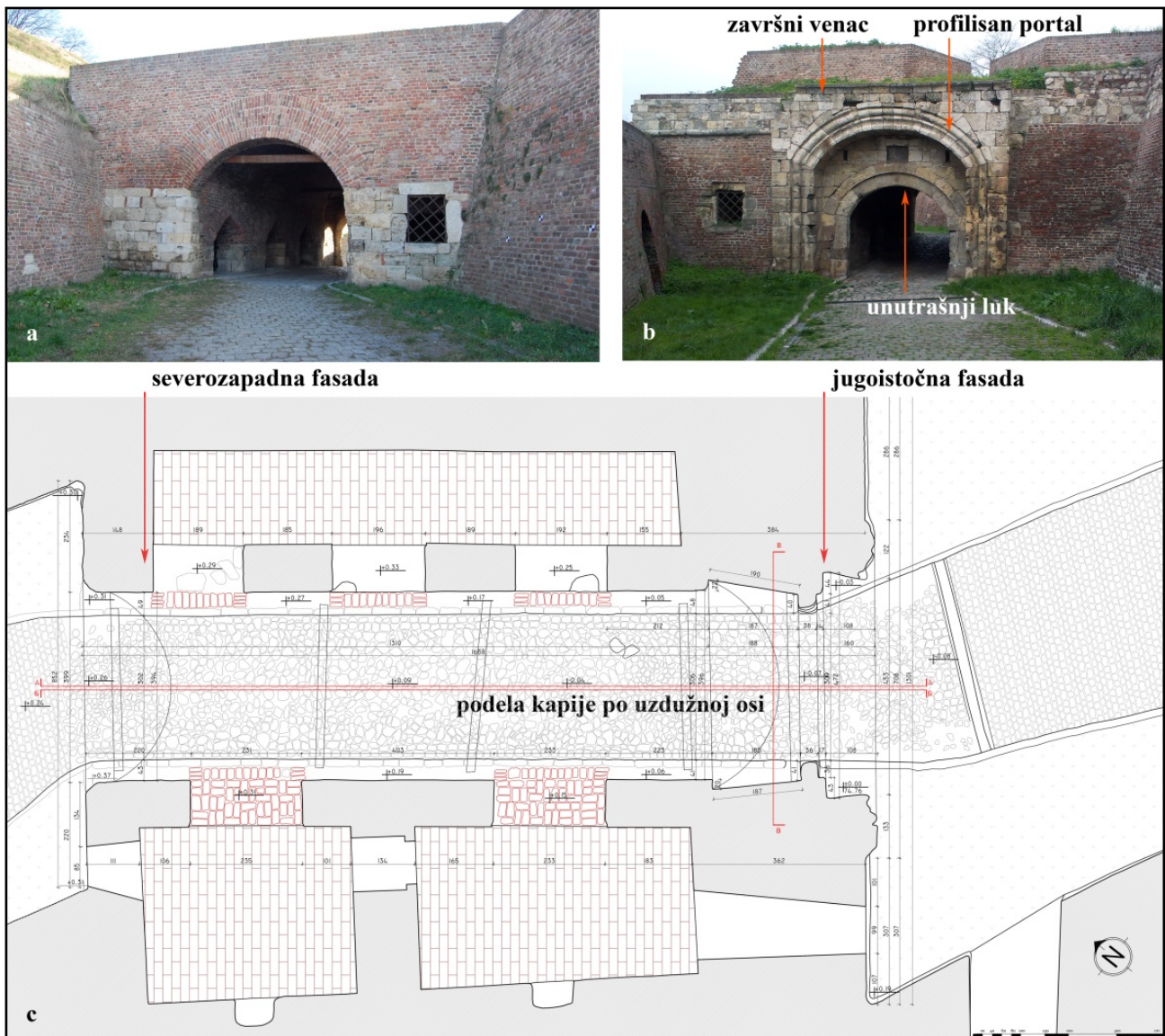
Tačan period ili početak gradnje kapije nije poznat, ali se na osnovu podataka iz turskih arhiva i planova iz Ratnog arhiva u Beču, zna da je izgrađena za vreme turske okupacije posle 1739. godine, zajedno sa Vidin, Sava i Dunavskom kapijom (Popović, 2006). Bila je poznata pod različitim imenima – Savska, Šabačka, Bosanska i Mračna – na turskom *Karanlik kapusi* (Vulović, 1972).

Kapija je asimetrična u osnovi, sastoji se od frontalnih fasada, centralnog prolaza i bočnih prostorija sa kaminima za smeštaj straže (Sl. 6a). Iznad svoda kapije je zemljani nasip debljine od oko 1,5 m, pokriven travnatim pokrivačem. Iznad centralnog prolaza, na delu prema jugoistočnoj (JI) fasadi, nalaze se toparnice restaurirane u prvoj deceniji XXI veka. Prema vrsti ugrađenog materijala, kapija je heterogene strukture. Spoljašnja JI fasada je građena isključivo od blokova krečnjaka, dok su unutrašnji deo kapije i severozapadna (SZ) fasada građene kombinacijom blokova krečnjaka i opeke, vezanih krečnim malterom. U fasade kapije su ugrađena 283 obrađena, pravougaona, ređe trapezasta, kamena bloka prosečne dimenzije 50x25 cm. Površina JI fasade je 32 m², a površina dela SZ fasade izrađenog od kamena je 11,4 m².

SZ fasada se sastoji od portala i bočnih fasadnih zidova bez dekorativnih elemenata (Sl. 6a). Kameni blokovi se nalaze u donjoj polovini, u devet redova sa istočne i osam sa zapadne strane, dok je luk portala izrađen od opeke. Sa zapadne strane, u fasadi se nalazi prozor jedne od bočnih prostorija.

JI fasada kapije sastoji se od obrađenog luka i jednostavnih pilastera, a verovatno je nastala u dve faze (Sl. 6b). U prvoj fazi je izgrađen unutrašnji deo koji se sastoji od luka, sa dekorativnom rozetom u temenu. Iznad luka je niša pravougaonog oblika, za koju se pretpostavlja da je sadržala ploču sa sultanskom tugrom. Na istoj visini su prorezi za mehanizam pokretnog dela mosta. Kao druga faza može se smatrati barokna obrada u vidu profilisanog portala i završnog venca (Vulović, 1972).

U centralnom prolazu, sa obe strane su ulazi ka bočnim prostorijama u vidu prelomljenog luka, sa zapadne strane dva, a sa istočne tri otvora (Sl. 6c). Lučni svod kapije i bočni zidovi, kao i prelomljeni lukovi bočnih prolaza, zidani su opekom. U donjoj zoni, do visine oko 1 m, ugrađeni su kameni blokovi u 3 ili 4 reda, prateći nagib terena koji je u blagom padu ka JI fasadi. Na površinama pojedinih kamenih blokova u centralnom prolazu, urezani su grafiti sa oznakama janjičarskih korpusa iz perioda kada je Beograd bio pod turskom vlašću (Fotić, 2010). Pored zapisa na arapskom jeziku, na blokovima kapije su urezivani i zapisi na latinici, iz razdoblja austrijske okupacije 1739-1791., i na ćirilici, s obzirom da je nakon predaje grada knezu Mihailu 1867. godine, u kapiji stražarila srpska vojska (Beogradskatvrđjava.co.rs, 2015c).



Sl. 6. Mračna kapija: a) izgled severozapadne fasade; b) izgled jugoistočne fasade; c) tlocrt kapije

Istraživački radovi na Mračnoj kapiji su prvi put vršeni 1965. godine (Vujičić-Vulović, 1970). Kapija je gorela, moguće i u više navrata. Na arhivskim fotografijama vidljivi su tragovi gorenja na unutrašnjim fasadama, istočno orijentisanim delovima spoljašnjih fasada i unutrašnjem luku II fasade (Sl. 7). Vidljivi tragovi cementnog maltera na pojedinim blokovima kamena II fasade, ukazuju da su u nekom periodu vršene i manje intervencije na fasadama.

Tokom istraživačkih radova 2006. godine, konstatovano je prisustvo vlage po unutrašnjoj površini svodova bočnih prostorija sa istočne strane, što je ukazalo na oštećenje hidroizolacionog sloja svodova kapije.³ Restauratorski radovi u centralnom prolazu i bočnim prostorijama vršeni su 2008. godine. Zidovi od opeke su očišćeni, zamenjene su nedostajuće i veoma oštećene opeke i izvršeno je fugovanje zidova. Iste godine su izvedeni radovi na bastionu iznad Mračne kapije. Tom prilikom restaurirane su toparnice i obnovljena je staza od lomljenog kamena, ali su izostali radovi na hidroizolaciji same kapije. Blokovi kamena na fasadama Mračne kapije su tom prilikom očišćeni peskiranjem, čime su uklonjene naslage čađi i delimično crne kore, ali se ovaj način čišćenja pokazao suviše agresivnim za veoma oštećene i fragilne blokove kamena (Sl. 8). Radovi na konzervaciji i restauraciji su prekinuti da bi se obavila dodatna istraživanja u cilju donošenja odluke o daljim konzervatorskim postupcima koje je potrebno primeniti.

³ Informacije o istraživačkim radovima i konzervatorsko-restauratorskim intervencijama na Mračnoj kapiji – arhivska dokumentacija Zavoda za zaštitu spomenika kulture grada Beograda.



Sl. 7. Izgled fasada Mračne kapije tokom perioda 1970.-2007. godine (Arhiva ZZSKGB)

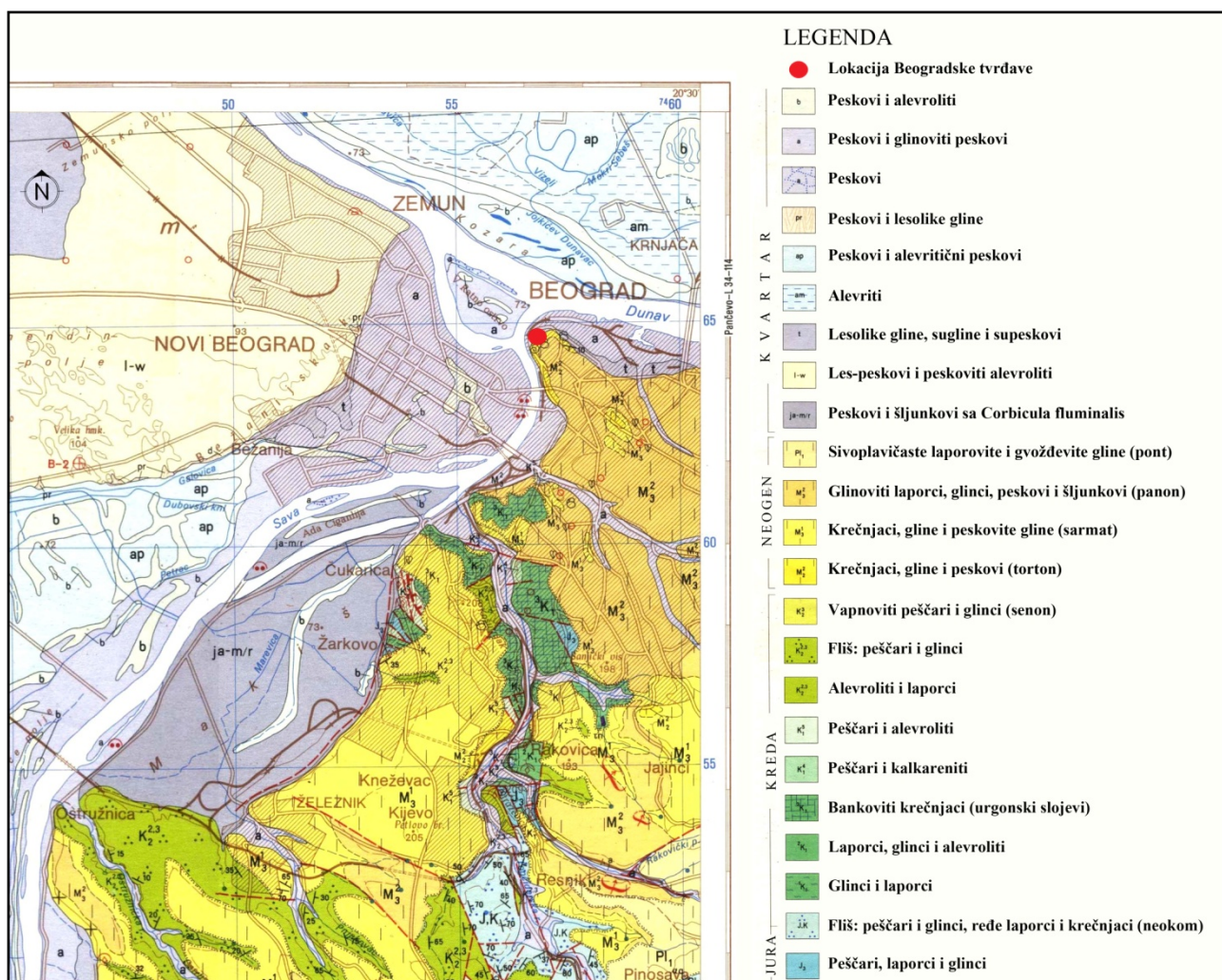


Sl. 8. Izgled dela II fasade pre i nakon čišćenja 2008. godine (Arhiva ZZSKGB)

3. GEOLOŠKA GRAĐA ŠIRE OKOLINE BEOGRADSKE TVRĐAVE

Beogradska tvrđava se nalazi na jednom od tri rta koja obrazuju prostrani Beogradski rt – brežuljkastu oblast severne Šumadije, koja polazi od Avale i Umke, a završava odsekom na obali Save i Dunava, između Obrenovca na zapadu i Grocke na istoku (Cvijić, 1909). Zapadni, Ostružnički rt, je najniži i izgrađen od gornjokrednog fliša – ostružničkih peščara. Druga dva, Kalemegdanski, sa oko 120 m nadmorske visine i Višnjički, nešto viši, izgrađeni su od peskovito-krečnjačko-laporovitih stena miocenske i delimično kvartarne starosti. Na severu, rtovi zadiru ka sremsko-banatskoj ravnici koja je nekada bila pokrivena pleistocenim jezerima i močvarama, a zatim aluvijalnim nanosima i lesnim terasama (Stevanović, 1988). Kalemegdanski rt je zaravnjen, prekriven lesom i predstavlja severni završetak „terazijskog stadijuma“ – beogradske terase nekadašnjeg Panonskog mora (Cvijić, 1909). Na njoj je izgrađen Gornji grad Beogradske tvrđave, a na odsecima i na niskoj savsko-dunavskoj terasi, izgrađeni su Zapadno i Istočno podgrađe i Donji grad (Stevanović, 1988).

Geološku građu šireg područja Beograda, čine stene mezozojske i kenozojske starosti. Mezozojski sedimenti su predstavljeni gornjojurskim i krednim tvorevinama, dok su u neogenu i kvartaru nastajale formacije srednjeg i gornjeg miocena, pliocenske tvorevine i klastični sedimenti kvartara (Sl. 9).



Sl. 9. Detalj osnovne geološke karte - list Beograd, 1:100000 (Marković i dr., 1985)

3.1. Mezozoik

Mezozojske tvorevine su predstavljene sedimentima gornjojurske i kredne starosti.

3.1.1. Gornja jura (J_3)

Karbonatne stene gornjojurske starosti, predstavljene su slojevitim i bankovitim krečnjacima, često izrazito sprudnog karaktera, najveće debljine oko 100 m. Rasprostranjene su blizu oboda Panonskog basena, u dolini Topčiderske reke i njenim pritokama, a manji izdanci nalaze se na obodu Makiša i u gornjem toku Železničke reke. Sprudne karbonatne tvorevine, taložene u sredini visoke energije vode, karakterišu se prisustvom raznovrsne makro faune: hidrozoa, korala, gastropoda, algi, molusaka, kao i fragmentima briozoa i krinoida (Marković i dr., 1985).

3.1.2. „Neokomski fliš“ (J,K)

Jursko-kredni peskovito-glinoviti sedimenti, najbolje otkriveni u slivu Topčiderske reke i u širem području grada Beograda, u svojim gornjim delovima sadrže proslojke karbonatnih sedimenata sa gornjojurskom faunom, ali su bez objektivnih dokaza za jasno biostratigrafsko izdvajanje (Marković i dr., 1985).

3.1.3. Donja kreda (K_1)

Donjokredne sedimentne stene su najrasprostranjenije mezozojske tvorevine. To su stene glinovito-laporovito-peskovitog sastava sa tankim interkalacijama laporovitih krečnjaka i kalkarenita (1K_1), valendijsko-otrivsko-baremski cefalopodski slojevi izgrađeni od laporaca, glinaca i alevrolita (2K_1), zatim slede stene urgonske facije: bankoviti krečnjaci (3K_1), peščari i kalkareniti (K_1^4) i peščari i alevroliti (K_1^5). Ukupna debljina donje krede je 350 m (Marković i dr., 1985).

Berijaska starost stena je određena na osnovu bogate lamelibranhijatske i brahiopodske faune, pored kojih se nalaze ostaci ehinodermata, korala i ređe cefalopoda (Petković, 1925; 1937; Gočanin, 1937, 1938; Anđelković 1967, 71, 73). Peskoviti krečnjaci su slojeviti do bankoviti, sive boje, brečastog izgleda, sa kvrgama rožnaca (Marković i dr., 1985). U okolini Rušnja i Ripnja, na padinama Straževice i Košutnjaka, razvijeni su valendijsko-otrivsko-baremski laporci, glinci, alevroliti i tamnosivi krečnjaci u kojima se nalazi pretežno amonitska fauna (Žujović, 1893; Petković, 1925; Gočanin, 1938; Petković i Marković, 1951). Na osnovu detaljnijih proučavanja, Anđelković (1973) u cefalopodskim slojevima razlikuje krupnozrne peščare, sitnozrne konglomerate, kalkarenite i peskovite kalkarenite preko kojih leže žučkasti i plavičasti peskovi i laporci. Urgonska facija donje krede (3K_1) razvijena je u oblasti donjeg toka Topčiderske reke, na užem području Beograda, Topčideru, Košutnjaku, Dedinju i Banovom brdu. Sedimentne stene urgonske facije obuhvataju krečnjake, peščare, kalkarenite i ređe peskovite glince koji se vertikalno i bočno smenjuju u zavisnosti od uslova razvoja i sedimentacije. Karakter sedimenata i autohtona fauna (izuzimajući naplavljenе cefalopode) ukazuju na uslove sedimentacije u visokoenergetskoj plitkovodnoj sredini jer se, pored čisto sprudnih krečnjaka, nalaze subsprudni krečnjaci i peščari, koji su bočno verovatno prelazili u flišne i dubokovodnije tvorevine sinhronе po vremenu stvaranja sa urgonskim slojevima okoline Beograda (Marković i dr., 1985).

Preko facije urgonskih slojeva i njihovih ekvivalenata u okolini Beograda, u lokalnostima kao što su Topčidersko brdo, Košutnjak i Dedinje, zatim Miljakovac i Žarkovo, razvijeni su klastiti aptske starosti – peščari i kalkareniti sa raznovrsnom faunom: gastropode, lamelibranhijate, brahiopode, korali, ehinodermati i orbitolinide i dr. (Anđelković, 1973, 1978).

Donji deo albskog kata grade konglomerati, gvoždjeviti i glaukonitski peščari i naslage oolita gvožđa, dok u gornjem delu preovlađuju peskoviti laporci, glinci i sitnozrni peščari. Najbrojniji i najmarkantniji predstavnici faune su mekušci, amoniti, belemniti, lamelibranhijati i gastropode, kao i predstavnici brahiopoda, ehinodermata i dr. (Marković i dr., 1985).

3.1.4. Gornja kreda (K₂)

Gornju kredu, čine senonski fliš i neflišne sedimentne stene ukupne debljine 450 m. U senonskom flišu (K₂^{2,3}), koji je zastupljen u slivu Ostružničke i Železničke reke, ritmično se smenjuju peščari, laporci i glinci. U neflišnim sedimentnim stenama, u slivu Topčiderske reke, kao i na Čukarici, smenjuju se laporoviti alevroliti i alevrolitski laporci (K₂^{2,3}). Preovlađuju slojevi fino laminiranih alevrolita, debljine do 20 cm čiju povlatu čine peščari i sitnozrni konglomerati. Senonske neflišne stene su predstavljene karbonatnim peščarima i glincima (K₂³), a otkriveni su u Topčideru u blizini letnje pozornice (Mašin Majdan), kao i na suprotnoj, levoj obali Topčiderske reke (Marković i dr., 1985).

3.2. Kenozoik

Kenozojske tvorevine čine stene neogene (miocenske i pontske) i kvartarne starosti.

3.2.5. Miocen (M)

Tvorevine srednjeg miocena (M₂) imaju široko i uglavnom uniformno razviće na teritoriji Beograda i šire okoline, što je rezultat marinske srednjomiocenske transgresije Paratetisa kada je karbonatna sedimentacija dostigla svoj maksimum (Schmidt et al., 2001; Harzhauser and Piller, 2007; Wiedl et al., 2012, 2013). Među brojnim basenima, sub-basenima i zalivima nastalim kao rezultat transgresije mora centralnog Paratetisa (Anđelković et al., 1989), teritorija Beograda sa okolinom je predstavljala sistem više plitkovodnih basena u kojima se odvijala miocenska sedimentacija. U Beogradskom basenu tada su se deponovali konglomerati, laporci, gline, pesak, peščari i krečnjaci koji su tektonskim kretanjima podeljeni u blokove – spuštene ili izdignute tokom neoalpskih tektonskih događaja (Marović et al., 2007; Toljić, 2016).

Tvorevine srednjeg miocena na teritoriji Beograda i njegove šire okoline, leže direktno preko gornjokrednih ili donjomiocenskih sedimentnih stena. Velikim rasprostranjenjem posebno se odlikuju sedimenti badena (marinskog karaktera) i sarmata (brakičnog karaktera), ne samo na području Beograda, već na čitavom II obodu Panonskog basena centralnog Paratetisa (Schwarzshans et al., 2015). Usled tektonskih kretanja i međusobne povezanosti basena i sub-basena, istaloženi sedimenti se odlikuju razvićem brojnih facija bogatih raznovrsnim biodiverzitetom.

Bogatstvo makro- i mikrofaune u stenama srednjeg miocena decenijama privlači pažnju istraživača. Prva proučavanja faune područja Beograda je sproveo Žujović (1886, 1889), a Pavlović (1890) je prvi dao popis faune okoline Beograda. Detaljnim biostratigrafskim istraživanjima beogradskih miocenskih naslaga bavio se Petrović (1962, 1970, 1985, 1987, 1995 i 1996; Petrović i Šumar, 1990), a značajan doprinos dali su i Stevanović (1959, 1970, 1977), Veljković-Zajec i Džodžo (1953), Knežević i Šumar (1993, 1994), kao i Mitrović (1998) i Mitrović i Rundić, (1991, 2006). Od savremenih radova potrebno je istaći rezultate koji su dali značajan doprinos, još uvek nedovoljno razjašnjenom, stratigrafskom razvoju srednjeg miocena u ovom delu jugoistočnog oboda centralnog Paratetisa među kojima se ističu Rundić i dr. (2011, 2013, 2017, 2019), Ganić i dr. (2016), Jovanović (2018), Mandić i dr. (2019) i Jovanović i dr. (2020).

Badenske tvorevine (M₂²) otkrivene su na teritoriji centra Beograda ispod sedimenata sarmata-panona, na području između Pančevačkog mosta na severu, Save na zapadu, Vračara na istoku i Mokroluškog potoka, na jugu, kao i na zapadnoj padini Torlaka (Jajinci, Banjica) i u dolini Topčiderske reke (Rakovica, Kneževac, Miljakovac). Ovo je istovremeno i najveća otkrivenost badenskog kata na površini teritorije Srbije, pa je posledično i najbolje proučena. Osnovna karakteristika badenskih sedimenata je obilje brojne i raznovrsne faune, a prema asocijaciji foraminifera, biostratigrafski je potvrđeno razviće ranog, srednjeg i gorenjeg/kasnog badena (Petrović 1962, 85). Litološki posmatrano, badenske sedimente čine klastični sedimenti (peskovi, peščari i glinovito-laporoviti sedimenti) i krečnjaci.

Među klastičnim sedimentima najmarkantnija jedinica su *rakovički* peskovi, dok se među karbonatima ističu tzv. *lajtovački* krečnjaci⁴, sa masivnim razvićem litotamnjsko-briozojških sprudnih krečnjaka koji su istovremeno i predmet proučavanja ovog rada.

Rakovički peskovi su kvarcni peskovi žutosive boje sa sočivima peščara i različito distribuisanim fosilima. Obično leže ispod lajtovačkog krečnjaka ili konglomerata, a debljina ovih sedimenata u Rakovici je oko 30-40 m (Stevanović, 1977). Na bazi roda foraminifera ova jedinica je klasifikovana kao *Elphidium crispum-Ammonia viennensis Ecozone* (Petrović, 1962, 85), pa je već dugi niz godina od strane pojedinih autora njena starost datirana u gornji/kasni baden (Petrović and Šumar, 1990, Ganić i dr., 2016; Mandić i dr. 2019; Rundić i dr. 2019). Najnovija hronostratigrafska revizija rakovičkih klastita sprovedena na bazi korelacije rezultata istraživanja krečnjačkih nanoplanktona, foraminifera i mekušaca, ukazuje da ovi klastiti predstavljaju peskove plitkovodne (priobalne) sredine (Marović i dr., 2007) razvijene u ranom badenu (Jovanović i dr., 2020). Rakovički peskovi se javljaju i ispod Beogradske tvrđave, ali je na ovoj lokalnosti jedinica znatno siromašnija faunom (Ganić i dr., 2016).

Lajtovački krečnjaci su karbonatne tvorevine spruda, taložene na obodima koralnih grebena toplog Panonskog mora i kao takve predstavljaju prelaznu zonu između sprudnih i nesprudnih tvorevina (Wiedl et al., 2013). Nekadašnji jedinstveni sprud, a kasnije, tektonskim pokretima podeljen na manje blokove, prostire se od Tašmajdana ka severozapadu, potanja ispod Kosovske ulice (na 40 m dubine) i ponovo izbija na površinu na kalemegdanskom odseku. Na Tašmajdanu, na strmim odsecima iznad stadiona (Sl. 10a), može se pratiti u širini preko 100 m i visini do 10 m, dok je na kalemegdanskom odseku profil vidljiv na dva mesta - iznad amama i ispod Pobednika (Sl. 10b, c) (Rundić, 2010).⁵

Na Tašmajdanu, na kalemegdanskom odseku kod „pećine“ prema Savi, na odseku kod Savskog pristaništa i u Pop Lukinoj ulici krečnjaci su masivni, kod spomenika *Pobednik* bankoviti, dok su slojeviti i pločasti ka zoološkom vrtu, u Donjem gradu, naročito u blizini kontakta sa podinskim rakovičkim peskovima kod amama (Stevanović, 1977). Sprud se na levoj obali Save javlja na različitim dubinama na prostoru između ušća Save u Dunav i Starog savskog mosta na primer na dubini ispod 29 m u zoni između Muzeja savremene umetnosti i ušća Save u Dunav (Knežević i dr., nepublikovano).

Lajtovački krečnjaci imaju sve karakteristike sprudnog razvića pa se karakterišu prisustvom algi, kolonija briozoa, školjki, puževa, morskih ježeva i drugih organizama sa krupnim i masivnim skeletima (Pantić, 1988; Mitrović-Petrović i Radulović, 2012). Prema dominantnoj vrsti sprudotvornog organizma koja gradi krečnjak, izdvajaju se sledeće (bio)facije lajtovačkih krečnjaka: Amfisteginska (najmlađa – gornji baden), briozojška i litotamnjska (srednji-gornji baden - biostratigrafska pozicija badenskih krečnjaka još uvek nije pouzdano determinisana) (Rundić, et al., 2013). Dok se prva biofacija karakteriše velikim prisustvom foraminifera roda *Amphistegina*, Litotamnjsko-briozojške krečnjake karakteriše razviće crvene alge – *Lithotamnium ramisissimum* koje grade kolonije grudvastog oblika, prečnika do preko 10 cm (Mitrović-Petrović i Radulović, 2012). Različita priroda gradivnih sprudotvornih organizama kao i promenljivo učešće klastične komponente, uticali su na heteorgenost sastava i strukture lajtovačkih krečnjaka te se pored relativno čistog krečnjaka sa vrlo visokim procentom CaCO₃, mogu naći i prelazni varijeteti, od karbonatnog peščara do konglomeratičnog krečnjaka (Knežević i dr., nepublikovano).

U sklopu beogradskog Dunavskog ključa, kod sela Višnjice, javlja se specifičan oblik lajtovca, tzv. „pužarac“. Kao i prethodno opisane biofacije, i ovaj tip lajtovca je još od rimskog doba i srednjeg veka korišćen kao građevinki kamen posebno u viševjekovnoj izgradnji Beogradske tvrđave.

⁴ Termin „lajtovac“ potiče od nemačko naziva *Leitha kalk* za stene bečkog basena. Naziv su dobile po planini *Leitha* gde su prvi put nađene i proučene (Knežević i dr., nepublikovano).

⁵ Tašmajdanski i kalemegdanski profili su zaštićeni 1968. godine kao prirodni spomenici – objekti geonasleđa (Rundić, 2010).



Sl. 10. Otvoreni profili litotamnijskih krečnjaka; a) deo profila kod Tašmajdanskog stadiona; b) profil iznad amama; c) profil odseka kalemegdanskog rta ispod *Pobednika*

Krečnjaci, gline i peskovite gline **sarmata** (M_3^1) otkriveni su u manjim zonama ispod panona, po obodu badenskih i krednih izdanaka. U donjem delu sarmata preovlađuju sive gline, peskovite gline, laporci sa proslojcima peska, dok su gornjem delu dominantni krečnjaci, dolomitični krečnjaci, organogeni krečnjaci (Stevanović, 1977). Sarmatski slojeviti ili bankoviti organogeni krečnjaci imaju veće rasprostranjenje od lajtovačkih krečnjaka i nastali su u vreme brakične faze razvoja Panonskog mora, u uslovima nižeg saliniteta, te su u njihovoj građi dominantne formacije, puževi i školjke (Knežević i dr., nepublikovano). Karbonatni horizont postepeno naviše prelazi u laporce, koji su u početku još uvek sarmatski, lagunski sedimenti sa ribama (Stevanović, 1977), a zatim prelaze u bele laporce panona.

Panon (M_3^2) je predstavljen glinovitim laporcima, glincima, peskovima i šljunkovima. Ako se izuzme les, to je najrasprostranjenija formacija na teritoriji Beograda promenljive debljine. Pored belih, sivih i žutomrkih laporaca, konstatovani su i tanki proslojci peska i krečnjaka (Marković i dr., 1885). Na savskoj padini, između *Pobednika* i „pećine“ na Kalemegdanu, panon leži diskordantno na lajtovačkom krečnjaku (Stevanović, 1977).

Pontski sedimenti (Pl_1) imaju najmanje rasprostranjenje i predstavljeni su laporovitim do gvoždjevitim glinama i alevritima, sitnozrnim peskovima i konglomeratima.

3.3. Kvartar

Rečno-jezerski sedimenti (ja-m/r) otkriveni su na desnoj obali Save u lokalnosti Makiša i predstavljeni su šljunkovima i šljunkovitim peskovima obrazovanim pri dosta visokoj energiji sredine, sa čestim smenjivanjem i promenama pri depoziciji materijala, što odgovara rečnoj ili rečno-jezerskoj sedimentaciji. Mikrofosilni sadržaj u celini upućuje na slatkovodnu i plitkovodnu sredinu.

Holocenske tvorevine su rasprostranjene u okviru aluvijalne ravni Dunava i Save, a predstavljene su sedimentima fluvijalnog tipa u kojima su izdvojene: rečne terase predstavljene glinama i peskovima (t), facija mrtvaja-starača predstavljena barskim alevritima (am), facija povodnja predstavljena peskovima i alevritičnim peskovima (ap) i facija korita - ade, plaže (a) čiji su osnovni članovi peskovi sa primesama glinovite i alevritične komponente (Marković i dr., 1885).

4. UPOTREBA KREČNJAKA U GRADNJI BEOGRADSKJE TVRĐAVE

Kao osnovni materijal u gradnji Beogradske tvrđave, sve do početka XVIII veka, korišćen je kamen. U vreme druge austrijske rekonstrukcije, opeka postaje dominantan građevinski materijal, dok je kamen korišćen uglavnom samo za uglove bastiona i ravelina, konzole osmatračnica i fasade kapija (Popović, 2006).

O poreklu kamena korišćenog za gradnju tvrđave postoji vrlo malo objavljenih literaturnih podataka. Zaključci o vrsti kamena i potencijalnim kamenolomima izvedeni su samo na bazi vizuelnih osmatranja i „uzorkovanja“ bazalnih delova kamenih zidina i kula, bez detaljnih petroloških analiza i rezultata kompleksnih istraživanja (Stevanović, 1988). S obzirom da su prva utvrđenja građena na vrhu kalemegdanskog rta, koji je prema analogiji sa drugim primerima iz okoline Beograda (Tašmajdan, Višnjica, Torlak), verovatno štrčao u vidu ostenjaka (Stevanović, 1988), logično je pretpostaviti da je za gradnju u antici i tokom srednjeg veka korišćen autohton lajtovački krečnjak, posebno stoga što je, kao relativno mlada geološka tvorevina, mekši i lakši za eksploataciju i obradu (Knežević i dr., nepublikovano). Konstatovano je nekoliko kamenoloma u podnožju rta:

- na mestu Velikog barutnog magacina (dostizao je visinu do donje platforme ispod *Pobednika*);
- na savskoj padini kod „pećine“ i na Đumruku (pristaništu), gde su i danas vidljivi useci ispod Kosančićevog venca antropogenog porekla;
- u Istočnom podgrađu, na području današnjeg Zoološkog vrta (Stevanović, 1988).

Za izgradnju utvrđenja u XV veku, osim litotamnijskih krečnjaka, korišćeni su i krečnjaci sa područja Makiša, a kasnije i kompaktniji varijeteti sarmatskog krečnjaka (Pantić, 1988, Knežević i dr., nepublikovano). Smatra se da je za utvrđenja u XV veku, pored kamenoloma na savskoj padini, korišćena značajna količina sekundarnog materijala dobijenog razgradnjom kasnoantičkog utvrđenja, kao i kamen sa severnih padina Kosmaja, što je u vezi i sa načinom gradnje zapaženom na jednom delu severoistočnog bedema između kula V i VI, koji se sreće kod manastirskih kompleksa iz XV veka na Kosmaju (Popović, 2006). Kamenolomi litotamnijskog krečnjaka na širem području grada, pre svega na Tašmajdanu, korišćeni su u kasnijim fazama izgradnje tvrđave, nakon 1740. godine (Popović, 2006), dok je tokom XIX veka počela i eksploatacija krednog, topčiderskog krečnjaka (Stevanović, 1988).

Brojna rušenja i razgradnje Beogradske tvrđave, te korišćenje tog materijala u kasnijim epohama gradnje, onemogućavaju jasno sagledavanje situacije kada je u pitanju poreklo upotrebljavanog krečnjaka (Stevanović, 1988). Ipak, neosporno je da su za zidanje utvrđenja u svim fazama, korišćeni najvećim delom litotamnijski badenski krečnjaci (Pantić, 1988). Tokom XX veka, prilikom restauracija objekata, osim upotrebe sarmatskog krečnjaka iz Barajeva (Pantić, 1988), sporadično su korišćeni blokovi drugih vrsta sedimentnih stena kao npr. belovodskog peščara u fasadi unutrašnje Stambol kapije.

Novija proučavanja potvrđuju upotrebu lajtovca kao dominantnog materijala za gradnju Beogradske tvrđave, uz upotrebu sarmatskog krečnjaka u pojedinim fazama gradnje. O raširenoj eksploataciji lajtovačkog krečnjaka u antici svedoče nadgrobni spomenici iz Singidunuma, kao i činjenica da je transportovan Dunavom i korišćen za gradnju rimskog vojnog logora *Viminacium* kod Kostolca. (Knežević i dr., nepublikovano).

5. KLIMA BEOGRADA

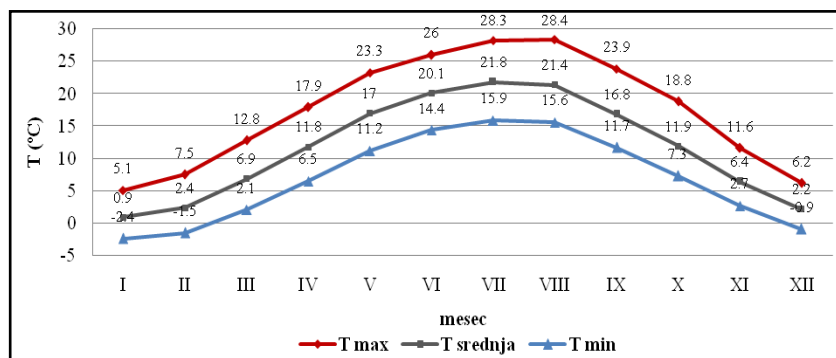
Klima u Beogradu je umereno kontinentalna. Usled karakteristika reljefa, teritorija Beograda je izložena prodorima polarnih i subtropskih vazdušnih masa, pa klimu karakteriše varijabilnost meteoroloških elemenata. U svim godišnjim dobima, smenjuju se topli i hladni periodi. Pored toga, urbanizacija grada i brojnost populacije, za posledicu imaju formiranje gradskog ostrva toplote koje uzrokuje specifične klimatske uslove u gradu (Unkašević, 1994).⁶ U tabeli 2, dat je pregled osnovnih klimatskih podataka za teritoriju Beograda za referentni period 1981-2010., a na slikama Sl. 11-13, mesečni prikazi za temperaturu, relativnu vlagu i količinu padavina u istom referentnom periodu (Hidmet.gov.rs, 2020a).

Tabela 2. Klimatske karakteristike na području Beograda za referentni period 1981-2010. (Hidmet.gov.rs, 2020a)

Temperatura vazduha (T)	
Srednja godišnja T vazduha	> 12 °C
Najtopliji mesec (srednja mesečna T)	jul (23 °C)
Najhladniji mesec (srednja mesečna T)	januar (1,4 °C)
Broj letnjih dana (max. dnevna T > 25 °C)	91 - 100
Broj tropskih dana (max. dnevna T > 30 °C)	31 - 40
Broj tropskih noći (min. dnevna T > 20 °C)	17
Broj mraznih dana (min. dnevna T < 0 °C)	58
Broj ledenih dana (max. dnevna T < 0 °C)	11 - 20
Relativna vlažnost vazduha (RH)	
Prosečna godišnja RH	67,7 %
Padavine	
Prosečna godišnja količina padavina	601 - 700 mm
Prosečan broj dana sa količinom padavina > 0,1 mm	121 - 140
Prosečan broj dana sa količinom padavina > 10 mm	21 - 25
Prosečan broj dana sa snežnim pokrivačem	26 - 50
Insolacija	
Prosečno godišnje trajanje sunca	2101 - 2200 h
Broj vedrih dana (oblačnost < 2/8)	71 - 80
Broj tmurnih dana (oblačnost > 6/8)	91 - 100

Pod uticajem globalnog otopljanja, porasta veličine grada, ali i prirodnih faktora, klima u Beogradu ima trend porasta temperature (Rakićević, 1991). Od 2000. godine do danas, u Beogradu je zabeleženo 14 najtoplijih godina za period 1981-2019. (Hidmet.gov.rs, 2020b). Prosečna godišnja temperatura vazduha u referentnom periodu 1888-1995. iznosila je 11,7 °C

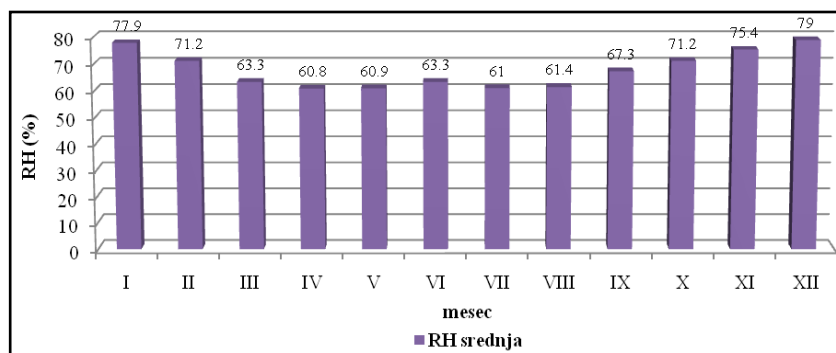
(Unkašević, 1994), dok je u poslednjih 7 godina porasla na 14,07 °C (Hidmet.gov.rs, 2020b). Godišnja varijacija dnevne amplitude temperature u gradu iznosi 4-5 °C, a dva puta je veća leti nego zimi. Kao i u slučaju kolebanja temperature, dnevna kolebanja relativne vlažnosti vazduha su veća leti (27 %), nego zimi (12 %), dok su na proleće i jesen jednaka i iznose 24 % (Unkašević, 1994).



Sl. 11. Mesečne maksimalne, minimalne i srednje temperature vazduha u Beogradu za referentni period 1981-2010. (Hidmet.gov.rs, 2020a)

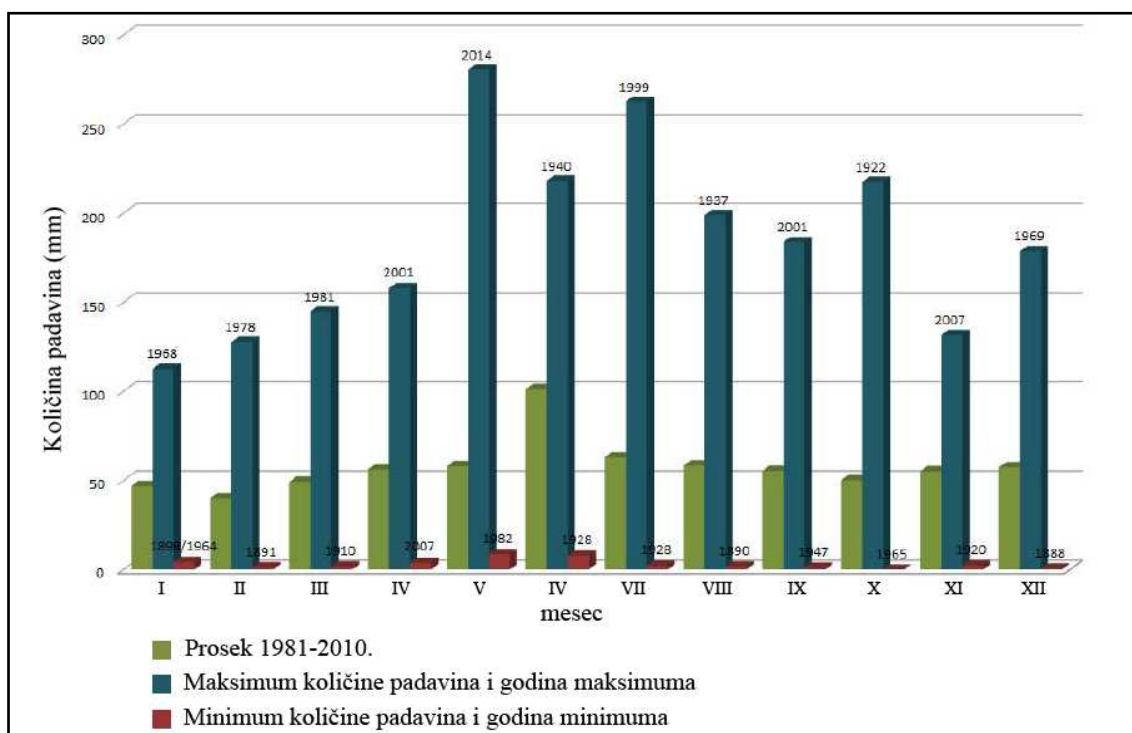
⁶ Gradska klima se odlikuje porastom temperatura vazduha za 2-3 °C u odnosu na okolinu, smanjenjem relativne vlažnosti vazduha, posebno u zimskim mesecima, povećanjem srednje godišnje količine padavina za 17 % u odnosu na seosku sredinu, promenama pravca vetra i strujanja vazduha. Takođe, urbana sredina se odlikuje povećanom količinom aerosola i čestica u atmosferi, što utiče na pojavu fotohemijskog smoga pri toplom vremenu, a zimi, u odsustvu jakih vetrova, na izmaglicu (smanjenu vidljivost) i posledično povećanje koeficijenta slabljenja sunčevog zračenja (Unkašević, 1994).

Obilne padavine u Beogradu donose cikloni iz zapadnog Sredozemlja. Početkom maja, vlažan atlantski vazduh prodire sa severozapada, pa su maj i jun najkišniji meseci sa čestim lokalnim pljuskovima sa grmljavinom. Pored glavnog maksimuma padavina u junu i minimuma u februaru, koji pripadaju kontinentalnom pluvometrijskom režimu, javljaju se i sekundarni



Sl. 12. Prosečna relativna vlažnost vazduha u Beogradu za referentni period 1981-2010. (Hidmet.gov.rs, 2020a)

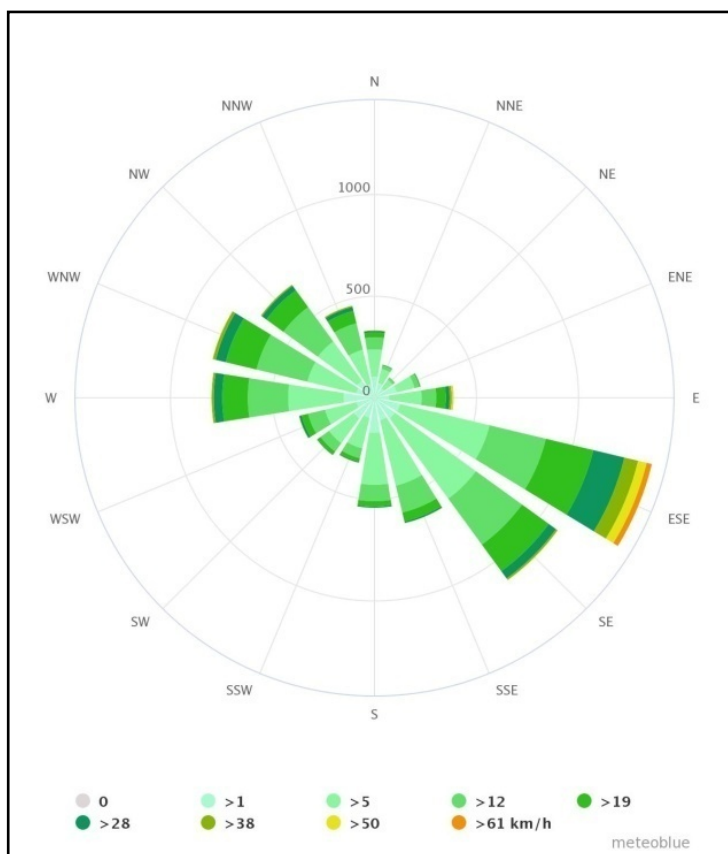
maksimum u oktobru i minimum u septembru, koji nastaju pod uticajem glavnog maksimuma padavina u Jadranskom primorju. Kraj leta se odlikuje kraćim ili dužim sušnim periodima, dok se krajem septembra i početkom oktobra javlja pozno *Miholjsko leto* (Unkašević, 1994). Beograd se karakteriše velikim kolebanjima količine padavina na mesečnom i godišnjem nivou. Najmanje kolebanje padavina ima april, a najveće decembar (Rakićević, 1960). U zimskim mesecima, maksimum padavina je u noćnim ili ranim jutarnjim satima, a u letnjim, između 16 i 19 časova. Trajanje kišnih perioda je najčešće 1-2 dana, sa postepenim smanjivanjem čestine kišnih perioda do 7 dana. Vrlo su retki periodi sa dužim trajanjem kiše (Unkašević, 1994). Padavine sa vrednostima pH < 5,6, za period od 1978. do 1991. godine, javljaju se gotovo tokom cele godine (93% ukupnih padavina), dok je 26,3 % padavina sa pH < 4,5. Na kiselost padavina tokom leta najviše utiče azotna kiselina kao proizvod fotohemijske transformacije oksida azota poreklom od saobraćaja (Unkašević, 1994).



Sl. 13. Prosečna mesečna suma padavina za referentni period 1981-2010., maksimalna i minimalna količina za Beograd (Hidmet.gov.rs, 2020a)

Za beogradsku klimu karakteristična je košava – jugoistočni vetar koji najčešće duva tokom jeseni i zime. Topla košava ima južni smer i fenskog je karaktera, dok je hladna košava burskog karaktera, dolazi iz istočnog smera i može dostići orkansku brzinu od 30 m/s. U junu i julu najčešće se javljaju vetrovi iz zapadnog pravca, dok se tokom proleća i jeseni oseća fenski efekat koji uslovljava porast temperature (Unkašević, 1994) (Sl. 14).

Zagađenost vazduha u Beogradu (koncentracije SO₂ i čađi), mere se od 1978. godine. U periodu od 1978. do 1991. godine, usled emisije SO₂ iz termoelektrana Obrenovac i Kolubara, kao i industrija u Pančevu, Smederevu i Šapcu, zagađenost vazduha je bila velika – izmerene su srednje godišnje koncentracije SO₂ u rasponu od 72,6 do 143,3 µg/m³, a čađi u intervalu 43,2 do 66,6 µg/m³ (Unkašević, 1994). Srednje godišnje koncentracije SO₂, nakon tog perioda opadaju, da bi u periodu od 2010. do 2019. godine, izmerene vrednosti bile u opsegu od 11 do 43 µg/m³. U poslednjih 10 godina, zagađenje suspendovanim česticama je veliko, koncentracija PM10 čestica je u opsegu od 29 do 52 µg/m³. U poslednjoj dekadi, zagađenosti vazduha u Beogradu doprinosi i prisustvo NO₂ (27 - 63 µg/m³) i prizemnog O₃ (27,6 - 73 µg/m³), dok je godišnja koncentracija CO niska (0,42 - 1 µg/m³) (Tabela 3). Glavni izvori pomenutih zagađivača su drumski i vazdušni saobraćaj.



Sl. 14. Ruža vetrova za Beograd (Meteoblue.com, 2006)

Tabela 3. Kvalitet vazduha u Beogradu u periodu 2010-2019. godine (Sepa.gov.rs, 2020)

Godina	Koncentracija u µg/m ³										
	SO ₂		PM10		PM2,5	NO ₂		O ₃		CO	
	SGV	br. dana > GDV	SG V	br. dana > GDV	SGV	SGV	br. dana > GDV	SG V	br. dana > GDV	SG V	max. god. ⁷ vr.
2010	15	1	37	52	/	34	3	70	12	0,89	7
2011	19	1	52	132	/	34	4	73	27	0,8	6,6
2012	17	0	48	106	/	34	3	52	33	1	5,6
2013	15	0	30	44	/	32	1	73	46	0,61	6,2
2014	14	0	29	48	/	30	0	65,7	13	0,6	3,8
2015	13	0	45	83	/	37	18	27,6	0	0,6	4,5
2016	41	1	34	52	23	46	24	49,2	0	0,5	0
2017	43	0	40	76	/	63	46	39,2	0	0,5	0
2018	28	2	37	59	33	43	19	44,7	0	0,42	0
2019	11	0	33	63	26	27	0	59,5	4	0,45	3,59

Legenda: SGV – srednja godišnja vrednost; GDV – granična dozvoljena vrednost za: SO₂ >125 µg/m³; PM10 >50 µg/m³; NO₂ >85 µg/m³; O₃ >120 µg/m³.

⁷ Granična vrednost koncentracije CO u vazduhu iznosi 10 µg/m³.

6. FIZIČKO-HEMIJSKO RASPADANJE KAMENA

Izvađen iz stenske mase, u kojoj se nalazio u stabilnim uslovima, kamen počinje da bude izložen fizičko-hemijskim uticajima nove sredine, da sa njom reaguje i ispoljava određene promene. Nova sredina se odlikuje prisustvom svetlosti i smeše gasova iz vazduha, te oscilacijama temperature i relativne vlažnosti vazduha (de Guichen, 1995). Od momenta vađenja iz stenske mase i ugradnje kamena u objekat, počinje dugotrajan proces prilagođavanja novoj sredini.

Termin „vremensko raspadanje“ (*engl. weathering*) označava promenu fizičko-mehaničkih i hemijskih svojstava kamena pod uticajem prirodnih atmosferskih agenasa (Vergès-Belmin, 2008). Fizičko-hemijski procesi koji se odigravaju na površini, ali i u unutrašnjosti kamena, mogu se ispoljiti nakon kraćeg ili veoma dugog vremena. Vremenska trajnost kamena ogleda se u njegovoj sposobnosti da se odupre vremenskom raspadanju i zadrži originalnu veličinu, oblik, čvrstoću i izgled u dužem vremenskom periodu (Bell, 1993). Vremenska trajnost, kao i vrste promena koje nastaju, zavise od petrografske prirode kamena i od prirode uticaja kojima je on izložen (Bilbija i Matović, 2009).

Vremensko raspadanje sa jedne strane zavisi od intrinzičnih faktora kamena: mineralnog i hemijskog sastava, sklopa i fizičko-mehaničkih svojstava. Sa druge strane, stepen i vrsta nastalih oštećenja zavise od izloženosti kamena brojnim ekstrinzičnim faktorima sredine u kojoj se nalazi. To su: mikroklimatski uslovi (T i RH), sastav vazduha (aerozagađenje), voda (atmosferska i podzemna), vetar, insolacija, prisustvo biljnog i životinjskog sveta, kao i fizičke sile (zemljotresi, klizišta, sleganje tla, i sl.). Antropogeni uticaj je takođe značajan faktor vremenskog raspadanja kamena (istorijski događaji, korišćenje objekta, zanemarivanje, vandalizam, neadekvarne konzervatorske intervencije, i dr.). Svi navedeni faktori najčešće deluju zajedno, u različitim kombinacijama, te brzina i efekti procesa raspadanja mogu biti veoma različiti i direktno uzročno-posledično povezivanje nije jednostavno definisati (McCabe et al., 2007).

Fizičko raspadanje je svaki proces mehaničkog dezintegriranja kamena u manje fragmente bez promene mineralnog i hemijskog sastava. Nastaje kao rezultat izloženosti kamena pritisku/stresu koji nadmašuje njegovu mehaničku otpornost i prouzrokuje gubitak kohezione veze između mineralnih konstituenata (Steiger et al., 2014). Dok jačina stresa može varirati od izuzetno velikih, indukovanih zemljotresom, do relativno malih – izazvanih kristalizacionim ili hidratacionim pritiskom rasta kristala u porama kamena, krajnji produkt je uvek gubitak integriteta ugrađenog kamenog elementa. Fizičko raspadanje kamena je karakteristično za oblasti hladne, suve ili veoma tople aridne klime. Zastupljeno je i u oblastima kontinentalne klime, gde ciklusi mržnjenja i značajnijih dnevnih oscilacija temperature prouzrokuju pucanje kamena. Način, intenzitet i brzina fizičkog raspadanja, osim klimatskih (posebno mikroklimatskih) faktora, zavise od načina građenja, istorijata, izloženosti vibracionim faktorima (saobraćaj) i načina održavanja objekta. Osim navedenih ekstrinzičnih faktora, intrinzični faktori kamena su od presudnog značaja za njegovu otpornost prema procesima fizičkog raspadanja, gde dijageneza i geološka starost stene imaju važnu ulogu (Bell, 1993).

Hemijsko raspadanje obuhvata procese hemijskog rastvaranja ili alteracije mineralnog sastava, a time i promene hemijskog i mineralnog sastava i sklopa kamena, odnosno njegovih prvobitnih svojstava (Steiger et al., 2014). U zavisnosti od mineralnog sastava, hemijsko raspadanje se može odvijati u dva pravca, kao rastvaranje bez ostatka i razlaganje putem ispiranja lakše rastvorljivih komponenti gde otporniji ostatak ostaje kao krajnji produkt raspadanja (Bilbija i Matović, 2009). U prirodi praktično ne postoji litotip otporan na hemijsko raspadanje pa je faktor protoka vremena od velikog uticaja na njihovu podložnost rastvaranju/razlaganju. Svi mineralni sastojci kamena se rastvaraju u vodi, koja u prirodi nikad nije potpuno čista, već je nosilac različitih agenasa hemijskog raspadanja (Bilbija i Matović, 2009). Brzina rastvaranja zavisi od rastvorljivosti minerala, aktivne (reaktivne) površine, vremena izloženosti, stepena zasićenosti rastvora i njegove viskoznosti (Bell, 1993). S obzirom da se hemijsko raspadanje može odvijati isključivo u prisustvu vode, karakteristično je za humidne klimate. U oblastima sa umereno-kontinentalnom klimom, hemijsko

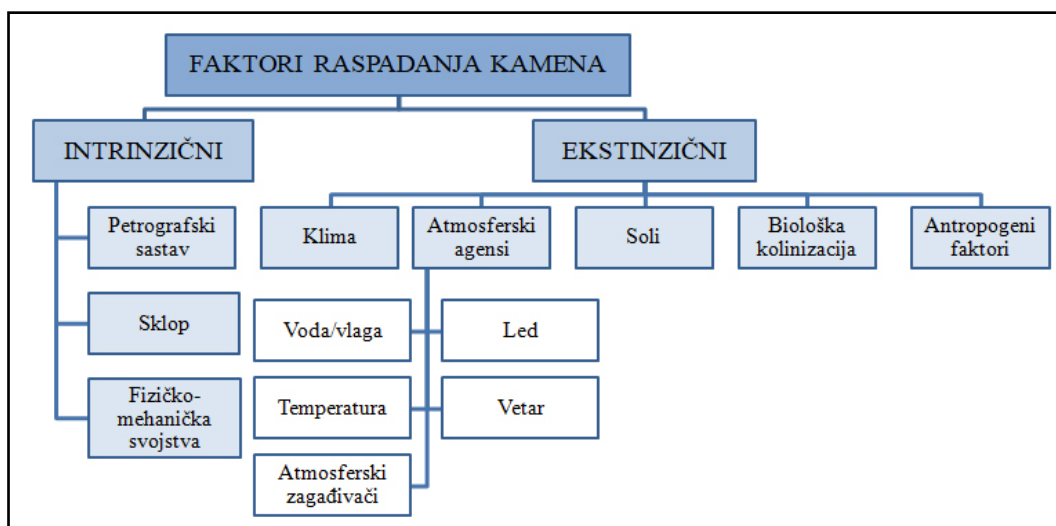
raspadanje je izraženo u vlažnom delu godine, a stepen i brzina raspadanja zavise od temperature i vlažnosti vazduha.

Raspadanje kamena pod uticajem okruženja uvek je rezultat cikličnih promena i ponavljanja događaja (Torraca, 2005). S obzirom da se faktori fizičkih i hemijskih procesa prepliću i utiču jedni na druge, teško je govoriti o čisto fizičkom ili čisto hemijskom raspadanju. Fizička degradacija pospešuje hemijsko raspadanje jer povećava reaktivnu površinu i olakšava pristup vodi, vazduhu i drugim pokretljivim fazama (Bilbija i Matović, 2009). Hemijskim raspadanjem slabi struktura kamena, rastvaranje minerala utiče na povećanje poroznosti i smanjenje čvrstoće pospešujući fizičku razgradnju (Bell, 1993).

6.1. Faktori vremenskog raspadanja kamena

6.1.1. Intrinzični faktori

Način na koji intrinzični faktori deluju na vremensku trajnost ugrađenog kamena uslovljeni su njegovim petrografskim karakteristikama – mineralnim i hemijskim sastavom i sklopom, a potom i njegovim fizičko-mehaničkim svojstvima koja su odraz strukture, teksture, porne mreže i dr. (Sl. 15). Strukturna i teksturna heterogenost kamena rezultiraju različitim ponašanjem kamena prema ekstrinzičnim faktorima pa time i formama raspadanja (Mckinley et al., 2006; Mckinley and Warke, 2007; Esbert et al., 2008). Podložnost kamena dezintegraciji je zavisna od svih diskontinuiteta koji u njemu postoje, kao i od heterogenosti u pogledu oblika, veličine i načina međusobnog srastanja konstituenata (Siegesmund and Torok, 2014).



Sl. 15. Faktori vremenskog raspadanja kamena (modifikovano Zornoza-Indart and Lopez-Arce, 2019)

Poroznost kamena, kao teksturni parametar, rezultat je depozicionih i postdepozicionih procesa, a kao fizičko svojstvo odražava zapreminu pornog prostora u kamenu, tip pora (otvorene/zatvorene), distribuciju veličine pora, površinu pora, njihovu međusobnu povezanost i povezanost sa spoljašnjim okruženjem (Fort, 1996). Uzimajući u obzir značaj navedenih podataka, smatra se da je poroznost direktan pokazatelj osetljivosti kamena na fizičke, hemijske i biološke faktore raspadanja čak značajniji i od mineralnog i hemijskog sastava obzirom da uslovljava njegova mehanička svojstva i determiniše odnos prema vodi (Ordóñez, 1996; Esbert et al., 2008). Veličina pora je krucijalan parametar koji reguliše kretanje fluida kroz porni sistem kamena. Dok pore veličine 1 mm - 1 µm omogućavaju visok stepen upijanja vode, veličina pora ispod 1 µm i njihova međusobna povezanost smatraju se kritičnim za podložnost kamena raspadanju. One omogućavaju lako kapilarno kretanje fluida, a kada su dodatno i dobro povezane, olakšavaju difuzno kretanje rastvora uz istovremeno povećanje intenziteta i površina rastvaranja kamena. Osim toga, u porama veličina 0,1-1 µm kristalizacioni i hidratacioni pritisci leda i soli su redovno destruktivni po kamen (Bugani et al., 2007; Benavente, 2011). Visok sadržaj kapilarnih pora uslovljava i veću specifičnu površinu

koja istovremeno predstavlja površinu dostupnu za kondenzaciju i kapilarno zadržavanje vlage, a time i agresivno delovanje svih komponenti koje fluidima uđu u kamen (Benavente, 2006). Na osnovu navedenog, jasno je da porna struktura kamena direktno utiče na njegovu sposobnost upijanja vode, kapilarnu apsorpciju, higroskopnost, odnosno sveukupno na vremensku trajnost kamena. Voda u bilo kom obliku inicira destruktivno delovanje u formi kristalizacije soli ili leda, biološke kolonizacije i/ili procesa rastvaranja mineralnih sastojaka uz istovremeno smanjenje čvrstoće kamena usled gubitka kohezionih veza između minerala (Benavente, 2006; Bell, 2000). Stepenn hrapavosti unutrašnje površine kamena (zidova pora i mikrodiskontinuiteta) direktno utiče na stepen zadržavanja fluida i adheziju svih komponenti koje taj fluid unosi u kamen (rastvorljive soli, aerosol i dr.). Veća hrapavost površine je direktno proporcionalna većem zadržavanju rastvora a time i većem intenzitetu rastvaranja kao i većoj adheziji nižih i viših biljaka (Tomaselli et al., 2000; Prietro i Silva, 2005; Scardino et al., 2006, 2008; Korkanc i Savran, 2015; Miller et al., 2012).

Budući da petrografski sastav i sklop svakog kamena ima svoju osobenu interakciju sa ekstrinzičnim faktorima sredine u kojoj se nalazi, pa time i različitu osetljivost prema fizičko-hemijskim procesima raspadanja, od izuzetnog je značaja detaljno proučavanje njegove unutrašnje prirode kao preduslova za pravilan izbor i projekciju konzervatorskog tretmana.

6.1.2. Ekstrinzični faktori

U grupi ekstrinzičnih faktora koji agresivno deluju na vremensku postojanost kamena, primarni značaj ima sredina u kojoj se nalazi objekat. Agresivnost sredine, nezavisno od litotipa ugrađenog kamena, zavisi od parametara koji je deklarišu i koji se smatraju faktorima raspadanja: klimatskih, odnosno mikroklimatskih parametara i sastava atmosfere, sa akcentom na prisustvo aerozagađivača, prisustva vode, flore i faune u okruženju, dejstva prirodnih hazarda (zemljotresi, klizišta, poplave i sl.), ali i ništa manje značajnog antropogenog uticaja (Sl. 15). Svi ovi faktori međusobno sinergetski deluju na kamen i, zavisno od intrinzičnih faktora petrografske vrste, iniciraju određene procese njegovog vremenskog raspadanja (McCabe et al., 2007). Delovanje dinamičkog sistema ekstrinzičnih faktora je u funkciji iniciranih promena intrinzičnih faktora, a njihova vremenska relacija se može definisati pozitivnom korelacijom kod najvećeg broja petrografskih vrsta, naročito kod poroznih krečnjaka, kao vrste kamena veoma podložne vremenskom raspadanju.

Na fasadama objekata često se može primetiti različit stepen oštećenosti elemenata izrađenih od iste vrste kamena. Pod pretpostavkom da su za gradnju korišćeni blokovi kamena ujednačenog kvaliteta, ovo može biti posledica njegove različite orijentacije u odnosu na ravan anizotropije, ukoliko je za gradnju korišćen kamen izražene teksturne heterogenosti. Pored toga, vrsta površinske obrade i položaj samog bloka u objektu utiču na stepen njegove izloženosti atmosferilijama, što se manifestuje različitim formama i intenzitetom raspadanja. Najzad, istorijski događaji kojima je objekat bio izložen (paljenja, rušenja i sl.), mogu ostaviti dugoročne posledice na današnje stanje ugrađenog kamena. Poznati efekat „sećanja“ površine kamena, reflektuje nivo aerozagađenja vazduha u prošlosti, pa njihova dugoročna akumulacija ima važnu ulogu i u recentnim procesima raspadanja, iako oni danas više nisu prisutni u atmosferi (Bell, 1993).

Za pravilno definisanje mehanizma raspadanja kamena ugrađenog u spomenike kulture, potrebno je prvenstveno poznavati njegova petrografska svojstva i definisati uticaj svakog od gore pomenutih faktora okruženja, uzimajući u obzir položaj blokova u okviru građevine, interakciju sa okolnim materijalom, kao i relevantne istorijske činioce.

6.1.2.1. Klimatski faktori

Građevinsko nasleđe je izloženo konstantnom delovanju atmosferilija, pa je poznavanje klimatskih prilika izuzetno važno za tumačenje i predviđanje njegovog ponašanja tokom vremena. Klasične klimatske karte pružaju uopštenu sliku o uticajima koje kamen trpi u građevinskim konstrukcijama na određenom geografskom području, međutim one nisu dovoljne da bi se razumeli procesi

vremenskog raspadanja. Meteorološki podaci kao što su temperatura, količina padavina, brzina i pravac vetra, solarna radijacija, relativna vlažnost vazduha i kvalitet vazduha, relevantni su parametri za utvrđivanje mehanizma vremenskog raspadanja, ali jedino ako se interpretira njihovo sadejstvo u funkciji vremena (Brimblecombe, 2014). Na primer, količina padavina je značajan podatak, jer utiče na stepen rastvaranja kamena usled agresivnog delovanja kišnice. Kiša nošena vetrom može uneti veliku količinu vode u porozni kamen. Pad temperature ispod nule izazvaće veću štetu ukoliko je kamen pre toga bio zasićen vodom. Stoga je podatak o količini padavina potrebno posmatrati u sadejstvu sa temperaturnim oscilacijama i uticajem vetra. Ove i slične kombinacije parametara, koji ne moraju da se dešavaju istovremeno, značajne su za proučavanje ponašanja kamena (Brimblecombe, 2014). Za pravilno razumevanje procesa vremenskog raspadanja kamena u spomenicima kulture, važni su kontinuirano praćenje vremenskih prilika i interpretacija meteoroloških podataka u kontekstu posmatranog objekta.

Pored identifikacije aktuelnih uzročnika i mehanizama vremenskog raspadanja, za procenu rizika od gubitka vrednosti spomenika kulture u dužem vremenskom periodu, u obzir se mora uzeti i faktor klimatskih promena. Novija istraživanja usmerena su na razvoj metodologije za procenu „ranjivosti“ kulturnog nasleđa u kontekstu klimatskih promena. Ona je definisana kao stepen podložnosti identifikovanih vrednosti spomenika kulture efektima klimatskih promena i zavisna je od izloženosti, osetljivosti i adaptivnog kapaciteta spomenika kulture na pomenute efekte (Daly, 2014).

6.1.2.2. *Temperaturne promene*

Uticaj temperature na raspadanje kamena ogleda se u termičkoj dilataciji minerala pri oscilacijama temperature. U područjima kontinentalne klime, dnevne temperaturne razlike na površini kamena izloženog Sunčevom zračenju mogu dostići i 40 °C (Weiss, 1992). Iako koeficijent termalne ekspanzije za većinu stena nije veliki, ciklusi oscilacija temperature mogu da generišu stres koji izaziva oštećenje. Na ove promene osetljiv je površinski sloj kamena (prvih 10 mm), dok zagrevanje po dubini zavisi od njegove termalne provodljivosti (Smith et al., 2011). Usled akumulacije napona izazvanih skupljanjem i širenjem minerala, dolazi do gubitka kohezije zrna, te stvaranja mikropukotina koje se manifestuju deformacijom kamena ili zrnastom dezintegracijom. Kalcit je poznat kao mineral izražene termalne anizotropije (zagrevanjem se izdužuje po *c* osi, a hlađenjem skuplja po *a* osi.). Ova pojava u elementima proizvedenim od karbonatnih stena, inicira akumulaciju napona koji vremenom rezultiraju mikrofrakturama, a potom i značajnim deformacijama čak u veoma kratkom vremenskom roku od ugradnje (Hale and Shakoore, 2003; Steiger et al., 2014). Temperaturne promene u kombinaciji sa promenama RH vazduha diktiraju razvoj procesa kondenzacije i evaporacije na površini kamena a njihovo ciklično ponavljanje može proizvesti značajnu destrukciju u površinskoj zoni (Camuffo, 1986, 2014).

Visoke temperature, koje se mogu razviti usled dejstva vatre, prouzrokuju niz oštećenja koja su izazvana povećanjem poroznosti, gubitkom mehaničke otpornosti kamena i hemijskim promenama minerala. Otpornost na termalni stres zavisi od mineralnog sastava (termalne ekspanzije minerala), sklopa (distribucije stresa u zavisnosti od kompaktnosti, orijentacije, oblika i veličine zrna) i teksturnih karakteristika kamena, prisustva mikrodiskontinuiteta tj. postojanja mehanički slabijih zona. Krečnjaci homogene teksture pokazuju manji stepen slabljenja mehaničkih svojstava i promene poroznosti pri izloženosti visokim temperaturama. Do hemijskog raspadanja kalcita dolazi na 600 °C kada se kalcijum-karbonat pretvara u kalcijum-oksidi, uz oslobađanje ugljen-dioksida. Hromatske promene usled dejstva visokih temperatura su promene hemijske prirode i zavise isključivo od mineralnog sastava (npr. oksidacija i dehidracija gvožđevitih komponenti i karbonizacija organskih komponenti) (Andriani and Germinario, 2014).

6.1.2.3. *Vetar*

Vetar koji nosi abrazivne čestice može uticati na reljefno raspadanje kamena u aridnim područjima, ali mnogo je značajnija njegova uloga transportne sile koja unosi kišnicu u kamen. Kiša nošena

vetrom pod kosim uglom udara u fasade velikom brzinom i tako se može uneti značajna količina vode, posebno ukoliko su spojnice među blokovima kamena oštećene ili isprane. Vetar u sadejstvu sa kišom utiče na putanje kretanja vode niz fasade kamenih objekata čime se uklanjaju deponovane čestice aerosola, čađi i prašine (Camuffo, 1986). Udari vetra doprinose fizičkom raspadanju obzirom da podstiču odvajanje labilnih delova kamena (Brimblecombe, 2014). Pojedini autori ističu eroziju vetrom kao jedan od mogućih uzroka alveolarnog raspadanja, iako je poreklo ove forme raspadanja još kontraverzno i predmet brojnih naučnih studija (Mustoe, 1982; Rodriguez-Navarro et al., 1999). Ipak, najveći uticaj vetra, u kombinaciji sa promenom temperature, jeste u mehanizmu kretanja vode, odnosno procesu kvašenja i sušenja kamena koje rezultira njegovim daljim raspadanjem. Na primer, vetar doprinosi bržem isušivanju vlažnih delova kamena i time utiče na kretanje rastvora, subflorescenciju soli, što u poslednjem slučaju za posledicu ima ljušpanje površine kamena.

6.1.2.4. *Voda/vlaga, led*

Agresivan i štetan uticaj vode na spomenike kulture izgrađene od kamena, već dugi niz decenija je predmet razmatranja brojnih naučnih publikacija (Amoroso and Fassina, 1983; Winkler, 1997; Siegesmund and Snethlage, 2014). Prisustvo vode (u svim njenim fazama pojavljivanja) uzrokuje hemijsku i fizičku degradaciju kamena i smatra se jednim od glavnih uzročnika raspadanja. Voda, u sadejstvu sa drugim faktorima raspadanja, pokreće različite mehanizme degradacije kamena:

- omogućava hemijske reakcije između minerala i kiselih gasova iz vazduha;
- omogućava rastvaranje i transport rastvorljivih soli kroz pore;
- uzrokuje fizičke sile koje izazivaju unutrašnje napone i mogu da oštete ili čak unište strukturu kamena (ciklusi mržnjenja i otapanja vode, kristalizacija i hidratacija rastvorljivih soli);
- omogućava razvoj vegetacije.

Izvori vode u kamenu su padavine, vlaga iz tla i vlaga iz vazduha, kao i voda koju unosi čovek (pranje ulica i fasada i sl.). Na sposobnost kamena da primi vodu/vlagu i na njeno kretanje kroz kamen, utiče stepen otvorene poroznosti, ali i preovlađujući tip pora. Veličina, oblik, raspodela, povezanost pora i njihova raspoređenost u kamenu, variraju u zavisnosti od vrste litotipa, ali i od degradacionih procesa koji utiču na formiranje sekundarne poroznosti kod kamena ugrađenog u objekte (Borrelli, 1999).

Voda se kroz kamen kreće u tečnom i u gasovitom stanju. Na površini minerala, kiseonik ili hidroksilna grupa svojom polarnošću privlače molekule vode, a upijanje se vrši kroz pore materijala. Količina vodene pare koju kamen može da adsorbuje na određenoj relativnoj vlažnosti vazduha (higroskopni sadržaj vlage) zavisi od poroznosti kamena⁸ i parcijalnog pritiska vodene pare. U gasovitoj fazi, voda se kreće kroz pore kamena difuzijom vodene pare. Kad je temperatura na površini kamena niža od tačke rose okolnog vazduha, dolazi do kondenzacije adsorbovane vodene pare. Osim na površini, do kondenzacije može doći unutar kamena, npr. ukoliko postoji razlika u temperaturama sa spoljašnje i unutrašnje strane zida objekta (Amoroso and Fasina, 1983).

U tečnoj fazi, voda se kroz kamen kreće sorpcijom, difuzijom, osmozom, elektrokinezom ili pod uticajem toplote (iz toplijih u hladnije zone kamena). Sorpcija je najefikasniji mehanizam transporta vode, ali je moguća samo iz vodom zasićenih zona ka nezasićenim zonama. Kod ostalih mehanizama, potrebno je da postoji kontinuiran film vode koji oblaže zidove pora, odnosno oni se odvijaju kada je sadržaj vode toliki da su kapilare zasićene vodom, a makropore obložene. Kada količina vode u kamenu dostigne kritičan sadržaj vlage (opadne toliko da površinske pore više nisu obložene vodom), kretanje vode u tečnoj fazi više nije moguće (Torraca, 2005).

U ciklusu kvašenja i sušenja vodom prvo se pune kapilarne pore, a potom pore većih prečnika (> 100 µm). U procesu sušenja, koji u velikoj meri zavisi od atmosferskih uslova (temperature,

⁸ Prisustva kapilarnih pora.

pritiska, vlažnosti i cirkulacije vazduha), voda prvo isparava iz većih pora, a zatim iz kapilara. Evaporacija je znatno sporija od kvašenja, jer se isparavanje odigrava samo na otvoru/ivicama pora, a kapilarne sile imaju sposobnost dugog zadržavanja vlage unutar pora (Torraca, 2005). Proces sušenja se odvija u dve faze. Dokle god pore na površini kamena ostaju vlažne, voda se iz unutrašnjosti kreće ka površini u tečnoj fazi i sušenje je kontinuirano. Kada količina vode u kamenu dostigne kritičan sadržaj vlage, front vode se kreće ka unutrašnjosti kamena. Nadalje se isparavanje vrši difuzijom vodene pare, usled čega brzina isparavanja naglo opada. Desorpcija vodene pare iz kamena je teža od adsorpcije zbog fenomena histereze (RH vazduha na kojoj dolazi do desorpcije je uvek niža od najniže RH vazduha na kojoj dolazi do adsorpcije) (Torraca, 2005).

Prisustvo vode u porama kamena je direktan uzročnik gubitka njegove mehaničke otpornosti. Dokazano je da čvrstoća poroznog krečnjaka značajno opada u vodom zasićenom stanju u odnosu na vrednosti čvrstoće u suvom stanju (Vásárhelyi, 2005; Torok and Vásárhelyi, 2010). Ovaj negativan uticaj vode, ne samo što prouzrokuje promenu čvrstoće i fizičku destrukciju ugrađenog kamenog bloka, već može direktno uticati i na statičku stabilnost određenih delova objekta.

Raspadanje kamena pod uticajem mraza regulisano je pritiskom na zidove pora koji se generiše rastom kristala leda i otpornošću kamena na pritisak. Pored stepena zasićenosti kamena vodom, veličina i distribucija pora igraju važnu ulogu i u ovom procesu, jer kristali nastaju u velikim porama, a dotok vode iz kapilara omogućava njihov kontinuirani rast. Tek kada su velike pore ispunjene, omogućeno je smrzavanje vode u kapilarama. Rast kristala u velikim porama ne izaziva oštećenja, već pritisci koji nastaju ekspanzijom leda u kapilarama, među kojima se posebno kritičnim smatraju pore prečnika 0,1-1 μm (Torraca, 2005). S obzirom da oštećenja nastaju zamorom materijala usled ponavljanja ciklusa mržnjenja-otapanja, oscilacije temperature u zoni oko 0 °C prouzrokuju značajna oštećenja kamena. Ovi ciklusi se mogu ponavljati i više puta dnevno u zavisnosti od izloženosti kamena u okviru objekta Sunčevom zračenju (Brimblecombe, 2014).

6.1.2.5. *Aerozagađivači*

Aerozagađivači (CO_2 , CO, NO_x , SO_2 , SO_3 , O_3 , C_6H_6 , suspendovane čestice) su još jedan od faktora koji značajno utiče na rastvaranje minerala. Dospevaju na površinu kamena ili kroz kisele padavine ili u formi aerosola ili suvih taloga gasovitih zagađivača i čestica koji se talože na filmu kondenzovane vlage na površini kamena. Osim prirodnih izvora iz kojih se emituju pomenuti gasovi, sagorevanjem fosilnih goriva oslobađaju se velike količine CO, CO_2 , čađi i ugljovodonika koje utiču na povećanje kiselosti kiše, pa samim tim pospešuju rastvorljivost krečnjaka (Brimblecombe, 2014; Steiger et al., 2014). Kisele kiše mogu da imaju pH oko 4, a kisele magle čak između 2 i 4 (rastvor je koncentrovaniji zbog manje količine vode). Kiselost atmosfere potiče i od prisustva SO_2 i NO_x koji imaju sposobnost oksidiranja u sulfate i nitate. Intenzivno sagorevanje uglja i emisija SO_2 u atmosferu, imali su veliki uticaj na zagađenje vazduha u prošlosti. Usled akumulacije zagađivača na kamenu, procesi raspadanja kamena u spomenicima kulture se nastavljaju i danas, iako je količina SO_2 u vazduhu u Evropi i Severnoj Americi znatno smanjena usled smanjenog korišćenja uglja. Danas su u atmosferi daleko prisutniji oksidi NO_x i O_3 , kao i niz organskih kiselina i policikličnih aromatičnih jedinjenja, poreklom iz naftnih derivata, koji takođe utiču na rastvaranje kamena (Brimblecombe, 2014).

Prisustvo CO_2 je najčešći izvor kiselosti u vodi. Čista kišnica u ravnoteži s atmosferom je blago kisela sa pH oko 5,6. Ona rastvarački deluje na minerale i dovodi do nastanka soli natrijuma, kalijuma, magnezijuma i kalcijuma. Kalcit i dolomit ispoljavaju najveći stepen rastvorljivosti, a za njima slede feldspati, minerali gline i kvarc kao najrezistentniji mineral (Steiger et al., 2014). Rastvaranjem kalcita vodom, u rastvoru se aktiviraju joni H^+ , HCO_3^- , OH^- i Ca^{2+} . Ako je $\text{pH} < 5$, u rastvoru je dominantno prisustvo ugljene kiseline (H_2CO_3), između pH 6-10 dominira bikarbonatni jon (HCO_3^-), a na $\text{pH} > 10$ nestabilan ugljenikov oksid (CO_3). Iako je kišnica blago kisela, u dodiru sa jonima CaCO_3 , njen pH se povećava na 8-8,2, te se rastvaranje kalcita odigrava najvećim delom prema sledećoj hemijskoj reakciji (Bell, 1993):



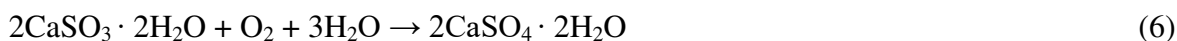
Karbonatne stene izložene rastvaranju pokazuju znake raspadanja koji se ogledaju u hrapavljenju površine, diferencijalnom rastvaranju i hromatskim promenama (detaljnije opisano u poglavlju 7).

Kao posledica rastvaranja kalcita prema reakciji 1, u ciklusima kvašenja i sušenja koji mogu da slede, dolazi do migracije rastvorenih jona iz unutrašnjosti kamena i njihovog deponovanja i rekristalizacije u površinskim delovima pora i na samoj površini kamena. U unutrašnjosti krečnjaka dolazi do slabljenja veze između karbonatnih minerala, a na površini se stvara sloj sa boljim mehaničkim svojstvima od supstrata. Ovaj sloj u početku može delovati zaštitno i tretira se kao „plemenita patina“, međutim, ukoliko razlika u čvrstoći između površinske „patine“ i oslabljenog unutrašnjeg sloja ispod nje postane prevelika, dolazi do ljuskastog odvajanja površinskog sloja i zrnaste dezintegracije novootvorene površine kamena (Bilbija i Matović, 2009).

SO₂ agresivno deluje na krečnjake. Rastvorljiv je u vodi i kao nezasićeno jedinjenje lako vezuje kiseonik, dajući anhidrid sumporne kiseline (SO₃). Katalizatori reakcije su visoka vlažnost vazduha i prisustvo CO i NO_x. U reakciji sa vodom nastaje sumporna kiselina (H₂SO₄) koja u daljoj reakciji sa karbonatnim supstratom proizvodi kalcijum-sulfat (CaSO₄) i vodu (H₂O) (Bilbija i Matović, 2009). Kalcijum-sulfat vezuje vodu i kristališe kao mineral gips (CaSO₄·2H₂O) prema sledećoj reakciji:



Pored sumporne, u reakciji sumpor-dioksida i vode, nastaje i sumporasta kiselina koja u reakciji sa krečnjakom daje kalcijum-sulfit (CaSO₃), a daljom reakcijom sa kiseonikom iz vazduha nastaje kalcijum-sulfat:



Produkt ovih reakcija su naslage gipsa koje se ponekad javljaju na površinama krečnjaka izloženim spiranju kišnicom (Honeyborne, 1990). Gipsane kore ipak najčešće nastaju na površinama zaštićenim od direktnog spiranja kišnicom, gde je vlaga prisutna u vidu vodene pare i kondenza. Elementarni ugljenik i čađ, aerosoli prisutni u vazduhu usled nepotpunog sagorevanja fosilnih goriva, inkorporiraju se u naslagu gipsa čime se na površini kamena formira crna kora (*engl. black crust*).

Ozon (O₃) ne deluje direktno na rastvaranje minerala, međutim odgovoran je za oksidacione procese u atmosferi – utiče na oksidaciju sumpor-dioksida, stvaranje smoga i na oksidaciju organskih naslaga na fasadama. Policiklični aromatični ugljovodonici (npr. benzen C₆H₆) su slabo isparljivi i vezuju se sa česticama iz atmosfere. Oni mogu da pomognu adheziju ovih čestica za površine, a takođe mogu da budu izvor nutritijenata za određene vrste mikroorganizama (Brimblecombe, 2014).

6.1.2.6. Rastvorljive soli

Rastvorljive soli su jedan od najčešćih uzročnika fizičkog raspadanja spomenika kulture od kamena (Charola, 2000; Doehne, 2002), a njihovo poreklo može biti različito: soli mogu da se javljaju kao prirodni sastojak kamena; mogu da budu unete u kamen putem kapilarnog kretanja vode/vlage iz tla; da vode poreklo iz drugih građevinskih materijala koji su u kontaktu sa kamenom (opeka, cementni malteri); da nastaju usled taloženja i reakcije kamena sa aerozagađivačima (najčešće SO_x i NO_x).

Rastvori soli koji se javljaju u kamenu na spomenicima kulture najčešće su sastavljeni od anjona hlorida (Cl⁻), nitrata (NO₃⁻), sulfata (SO₄²⁻), karbonata (CO₃²⁻) i bikarbonata (HCO₃⁻) i katjona

kalcijuma (Ca^{2+}), natrijuma (Na^+), kalijuma (K^+) i magnezijuma (Mg^{2+}). Rastvori cirkulišu kroz porni sistem kamena i kada dostignu zasićenje, kristališu na površini ili unutar pora kamena. U zavisnosti od jona prisutnih u rastvoru, može kristalisati veliki broj različitih soli, među kojima mogu biti i dvostruke soli (kao npr. $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – singenit). Rastvorljive soli su higroskopne, pa se mogu javiti kao anhidridi ili hidrati, npr. natrijum sulfat se može javiti kao anhidrid (NaSO_4 – tenardit) i dekahidrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – mirabilit) (Steiger et al., 2014).

Raspadanje kamena pod uticajem rastvorljivih soli je posledica kristalizacionih i hidratacionih pritisaka koje one vrše u porama kamena (Amoroso and Fasina, 1983). Proces raspadanja zavisi od mineralnog sastava, poroznosti i distribucije pora u kamenu, vrste i količine prisutnih soli, njihove rastvorljivosti i mobilnosti, količine vode, klimatskih uslova koji regulišu brzinu isparavanja, kao i od mehaničke otpornosti kamena (Benavente et al., 2007; Ruiz-Agudo et al., 2007; Thomachot-Schneider et al., 2011; Steiger et al., 2014). Kristalizacioni pritisci su glavni mehanizam destrukcije poroznog kamena. Njihov intenzitet u velikoj meri zavisi od stepena zasićenja rastvora i energetskog balansa kristala soli i površine kamena/pore, ali je svakako najveći u najmanjim porama (Charola and Lewin, 1979; Benavente et al., 2004, 2006, 2007). S obzirom na higroskopnost rastvorljivih soli, za njihovu hidrataciju, kretanje kroz porni sistem i kristalizaciju, nije potrebna voda u tečnoj fazi, već se ti procesi intenzivno odvijaju uz prisustvo vodene pare. Relativna vlažnost vazduha na kojoj dolazi do hidratacije i dehidratacije soli, zavise od vrste soli i u funkciji su temperature (Arnold and Zehnder, 1989). Većina soli koje su prisutne u građevinskim materijalima reaguje na oscilacije RH vazduha u rasponu 55-85 % na temperaturama 10-40 °C (Steiger et al., 2014), te njihova hidratacija/dehidratacija uzrokuje razvijanje napona u porama kamena. Oslobođeni stres, kao krajnji ishod, rezultira mikroprrslinama i dekohezijom mineralnih zrna (López-Arce et al., 2008). Destruktivan uticaj rastvorljivih soli se manifestuje kroz različite forme raspadanja, a najčešće se povezuje sa zrnastom dezintegracijom, alveolizacijom, potklobučanjem, ljušpanjem i ljuškanjem i stvaranjem crnih kora (detaljnije u poglavlju 7).

6.1.2.7. *Biološki uticaj*

Rezistentnost kamena na biološku kolonizaciju uslovljena je intrinzičnim faktorima kamena. Visoka otvorena poroznost i sposobnost kapilarne apsorpcije podstiču kretanje vode, što stvara pogodne uslove za biološku kolonizaciju, naročito u porama manjih prečnika koje imaju sposobnost dužeg zadržavanja vode/vlage (Warscheid and Braams, 2000). Sa druge strane, podjednako su značajni i ekstrinzični faktori okruženja kamenog objekta (Zornoza-Indart and Lopez-Arce, 2019).

Biološka kolonizacija kamena može imati formu *biofilma* (sloja mikroorganizama inkorporiranog u sluz ili želatinoznu kapsulu izgrađenu od vančelijskih polimera) debljine od nekoliko mikrona do oko 5 mm, *biogenog sloja* debljine preko 5 mm koga čine korasti epilitični lišajevi, cijanobakterije i alge ili *kolonija gljiva* koje ne rastu u sloju ali svojim širenjem mogu da prekriju veće površine u vidu kore. Osim na površini kamena, svi pomenuti mikroorganizmi mogu se razvijati i u njegovoj unutrašnjosti. Bakterije koje sačinjavaju biofilm zahtevaju veće prisustvo vode, te se on najčešće razvija u porama kamena. To utiče na povećanje upijanja i zadržavanja vode, čime se podstiče hemijsko rastvaranje. Lepljivost bakterijske sluzi utiče i na prikupljanje čestica suspendovanih u vazduhu, što rezultira tamnijom površinom kamena (Steiger et al., 2014).

Mikroorganizmi na površini kamena mogu imati zaštitnu ulogu u procesima rastvaranja pod uticajem slivanja kišnice, međutim osim što mogu da budu estetski neprihvatljivi, mogu delovati i destruktivno. Generalno, biološko raspadanje kamena se manifestuje formiranjem patine ili kore, hromatskim i estetskim promenama površine kamena, hemijskim rastvaranjem minerala kiselim sekrecijama, te fizičkim raspadanjem usled zrnaste dezintegracije (Miller et al., 2012).

Više biljke se razvijaju u pukotinama i drugim oštećenjima gde dolazi do akumulacije humusa. Svojim korenovim sistemima mogu izazvati fizičko raspadanje kamena. Na raspadanje kamena može uticati i fauna. Kolonije mrava ili drugih insekata koji se nastanjuju u šupljinama kamena utiču na fizičko raspadanje. Ptice i sisari takođe mogu fizički oštetiti spomenike kulture, a njihovi ekskrementi su i izvor nitrata u kamenu (Steiger et al., 2014).

7. FORME/OBLICI VREMENSKOG RASPADANJA KAMENA

U nameri da se ujednači terminologija koja se u praksi koristi za identifikaciju formi raspadanja prisutnih na kamenim spomenicima, formirani su različiti leksikoni deskripcije i klasifikacije oštećenja (Normal 1/88, 1990; Fitzner et al, 1995; VDI 3798, 1998; Vergès-Belmin et al., 2008). Leksikoni omogućavaju karakterizaciju formi raspadanja, kao i prethodnih intervencija na spomenicima kulture, pa su stoga najčešće korišćeno sredstvo za dokumentovanje stanja spomenika u konzervatorskoj praksi (Massa, Naldini i Rorro, 1991; Vergès-Belmin, 1992). Sa ciljem da se omogući naučna rasprava o fenomenima i procesima raspadanja kamena na međunarodnom nivou, Naučni komitet za kamen Međunarodnog saveta za spomenike i spomeničke celine (*ICOMOS International Scientific Committee for Stone*) publikovao je ilustrovani leksikon (*ICOMOS -ISCS Illustrated glossary on stone deterioration patterns*) koji standardizuje terminologiju i omogućava vizuelnu identifikaciju formi raspadanja (Vergès-Belmin et al., 2008). Danas je, u međunarodnoj naučnoj i stručnoj zajednici, leksikon prihvaćen kao standardni alat koji omogućava terminološku ujednačenost u imenovanju formi alteracije i raspadanja spomenika kulture izrađenih od kamena. Podeljen je na šest grupa. Prva grupa objašnjava termine, uglavnom sinonime, za opisivanje opštih pojmova oštećenosti kamena (alteracija, oštećenje, propadanje, degradacija, raspadanje, vremensko raspadanje). Ostalih pet grupa sistematizuje forme raspadanja prema vrstama na: pukotine/deformacije, odvajanje, oštećenja nastala gubitkom materijala, dekoloraciju/naslage i biološku kolonizaciju. Svaka grupa sadrži nekoliko termina koji vrše dodatnu diferencijaciju između formi raspadanja u okviru iste grupe.

S obzirom da leksikon ne omogućava kvantifikaciju formi raspadanja, u svrhu realizacije ciljeva ove doktorske disertacije, korišćena je Ficnerova klasifikaciona shema formi raspadanja (Fitzner et al, 1995), korelisana sa terminima iz ICOMOS-ovog leksikona. U osnovi, termini za diferencijaciju formi raspadanja su isti u obe klasifikacije, samo su njihovi stupnjevi grupisanja delimično različiti. Ficnerov model grupiše forme raspadanja u četiri glavne grupe (gubitak kamenog materijala, odvajanje dekoloracija/naslage-inkrustacije i pukotine/deformacije), sa četiri nivoa njihove deskripcije (detaljnije opisano u poglavlju 11.1.2).

U daljem tekstu detaljnije su objašnjene samo forme raspadanja prisutne na objektima Beogradske tvrđave koji su predmet istraživanja.

Forme raspadanja manifestovane ***gubitkom kamenog materijala*** su: dubinsko raspadanje, reljefno raspadanje i komadasto raspadanje (Fitzner et al, 1995).

Dubinsko raspadanje je relativno ujednačen gubitak materijala po celoj površini bloka kamena, nezavisno od njegovih teksturnih karakteristika, već uvek paralelno sa površinom (Vergès-Belmin et al., 2008). Ova forma je u direktnoj vezi sa tipovima raspadanja iz grupe odvajanja, tj. javlja se kao posledica gubitka materijala izazvanog odvajanjem kora, ljuski i zrnastih komponentni kamena.

Reljefno raspadanje je termin koji opisuje morfološke promene površine kamena usled parcijalnog ili selektivnog raspadanja (Fitzner et al, 1995). Uzročnici mogu biti hemijski, fizički ili biološki procesi izazvani prirodnim ili antropogenim delovanjem. ***Zaobljavanje***, kao podnivo reljefnog raspadanja, odnosi se na eroziju površine, ivica ili uglova kamena, najčešće usled rastvaranja i spiranja kišnicom ili ponekad usled gubitka kohezije između mineralnih zrna. ***Diferencijalno raspadanje*** karakteriše litotipove polimineralnog sastava (npr. glinoviti i peskoviti krečnjaci), pa se najčešće javlja usled rastvaranja i gubitka manje otpornih mineralnih sastojaka i/ili rastvaranjem i ispiranjem veziva (Vergès-Belmin et al., 2008), ili je posledica različite poroznosti teksturnih članova (lamina, setova). Kod krečnjaka, otporniji alohemi ostaju da štrče iznad ostatka supstrata koji podleže rastvaranju. Diferencijalno raspadanje je često izraženo kod karbonatnih stena sa žicama ili krupnim skeletima zapunjenim sekundarnim kalcitom (Bilbija i Matović, 2009), ali može nastati i pod uticajem selektivnog rastvaranja npr. lučenjem metaboličkih produkata lišajeva (Vergès-Belmin et al., 2008). ***Alveolizacija*** ili alveolarno raspadanje se manifestuje formiranjem šupljina (alveola) na površini kamena, centimetarskih ili metarskih dimenzija, koje mogu i ne

moraju biti međusobno povezane. Ona može biti uzrokovana nehomogenošću fizičkih ili hemijskih svojstava kamena, ili je posledica gubitka kohezije između mineralnih zrna. Nekada ovu formu predstavlja samo jedna velika alveola koja zahvata čitavu površinu kamenog bloka (*engl. coving*) (Vergès-Belmin et al., 2008).

Komadasto raspadanje se odnosi na gubitak kompaktnih delova kamena izazvan fizičkim silama usled konstrukcionih, antropogenih, prirodnih ili neprepoznatljivih uzroka (Fitzner et al, 1995). Može se još opisati kao nedostajući deo usled fragmentiranja (lomljenja kamena na komade različitog oblika i dimenzija) ili ovalno odvajanje pod unutrašnjim ili spoljašnjim pritiskom (*engl. bursting* ili *chipping*) (Vergès-Belmin et al., 2008).

Drugoj grupi formi raspadanja, koja generalno opisuje **odvajanja**, prema Ficnerovoj klasifikaciji pripadaju ljskanje, ljspanje, odvajanje kore i zrnasta dezintegracija.

Ljskanje (*engl. scaling*) je odvajanje pločastih delova kamena, jedne ili više paralelnih ljski, u milimetarskoj ili centimetarskoj razmeri paralelno površini kamena, a nezavisno od teksturnih karakteristika (Vergès-Belmin et al., 2008).⁹ **Ljspanje** (*engl. peeling, flaking*) je odvajanje delova kamena u submilimetarskoj ili milimetarskoj razmeri, takođe paralelno površini i nezavisno od teksturnih karakteristika kamena. Može se javiti kao posledica ciklusa mržnjenja/otapanja. **Potklobučenje** (izdizanje površinskog sloja kamena) i njegovo posledično odvajanje u vidu ljske (*engl. contour scaling*) može da bude izazvano subflorescencijom, površinskom obradom kamena (npr. pikovanjem) (Vergès-Belmin et al., 2008), ili razlikama u čvrstoći, poroznosti i termalnoj ekspanziji površinske kore u odnosu na unutrašnjost kamena, kada se ovo oštećenje naziva **odvajanje kore sa komponentama kamena** (Fitzner et al, 1995).

Zrnasta dezintegracija je odvajanje individualnih zrna ili zrnastih agregata, koja obično počinje na površini, ali može zahvatiti i nekoliko centimetara u dubini kamena (Vergès-Belmin et al., 2008). Sinonimi za ovu formu raspadanja su gubitak kohezije, dekohezija, disagregacija, pulverizacija. U zavisnosti od veličine zrna ili agregata zrna koji se odvajaju, ali i vrste stene, razlikuju se podvrste ove forme raspadanja: mrvljenje (*engl. crumbling*) - odvajanje agregata zrna veličine do 2 cm; zrnasta dezintegracija (*engl. granular disintegration*) - najčešće kod klastičnih i kristalastih sedimentnih stena; puderasta ili kredasta dezintegracija (*engl. powdering, chalking*) - kod sitnozrnih ili mikrokristalastih stena, šećerasta dezintegracija (*engl. sugaring*) - kod mermera; peskovita dezintegracija (*engl. sanding*) - kod peščara i granita (Fitzner et al, 1995; Vergès-Belmin et al., 2008). Ova forma raspadanja može nastati usled rastvaranja i migracije rastvorljivih komponenti kamena ili subflorescencije rastvorljivih soli, a oba procesa su posledica ponavljanja ciklusa vlaženja i sušenja.

Grupi **dekoloracija/naslage-inkrustacije** pripadaju individualne forme: dekoloracija, zaprljanost, eflorescencija, kora i biološka kolonizacija (Fitzner et al, 1995).

Dekoloracija je promena originalne boje kamena. Može se manifestovati na dva načina: **obojenje** – hromatska promena izazvana hemijskim alteracijama minerala (oksidacijom jedinjenja gvožđa ili mangana) ili usled izlučivanja biogenih pigmentata; **izbeljivanje** – posvetljenje boje takođe izazvano hemijskim alteracijama (redukcijom jedinjenja gvožđa ili mangana) ili ispiranjem pigmentata (Fitzner et al, 1995). Ukoliko obojenje ne potiče od jedinjenja koja se nalaze u kamenu, može se opisati i kao **mrlja** (npr. mrlje izazvane produktima korozije gvožđa ili bronzne u kontaktu s kamenom). Kod karbonatnih stena izraženih hromatskih karakteristika, usled rastvaranja, dolazi do promene punoće boje – površina postaje mutna i dobija svetliju nijansu usled formiranja sloja rekristalisanog kalcita na površini kamena (Bilbija i Matović, 2009). Ova pojava se karakteriše kao

⁹ Po tome se ljskanje razlikuje od delaminacije – forme raspadanja koja opisuje odvajanje koje prati teksturne karakteristike kamena. Debljina i oblik lamina zavise od teksturne prirode kamena, pa delaminacija može, ali i ne mora, biti orijentisana paralelno površini bloka kamena. Delaminacija višestrukih tankih slojeva paralelno površini kamena, naziva se eksfolijacija (*engl. exfoliation*) (Vergès-Belmin et al., 2008).

dekoloracija, dok je sloj rekristalisanog kalcita mikronske debljine. Ukoliko je proces rastvaranja i rekristalizacije intenzivan, formira se kora.

Kora je koherentna naslaga – akumulacija rekristalisanih rastvorenih supstanci na površini kamena. Može sadržati inkorporirane egzogene materije. Kod krečnjaka kora može biti svetla, nastala rekristalizacijom kalcita ili formiranjem gipsa usled interakcije kalcita i aerozagađivača, mada su češće gipsne kore crne boje usled inkorporiranih čestica suspendovanih u vazduhu. Crne kore mogu uniformno prekrivati površinu u veoma tankom sloju ili mogu biti deblje, bubrežaste naslage koje menjaju morfologiju površine krečnjaka. Naslage crnih kora su uglavnom tvrde, manje porozne i imaju veću termalnu ekspanziju od krečnjaka, pa u zavisnosti od debljine i kompaktnosti nastale kore, vremenom dolazi do njenog odvajanja. U prvoj fazi se pojavljuju potklobučnja, zatim se kora postepeno odvaja od supstrata, dok u potpunosti ne otpadne. Novootvorena površina je najčešće u fazi intenzivne zrnaste dezintegracije koja olakšava dalje agresivno delovanje atmosferskih faktora na zdravu površinu kamena, čime se proces ciklično ponavlja (Honeyborne, 1990). U korama formiranim na kamenu, utvrđeno je prisustvo organskih kiselina kao što su mravlja ili sirćetna zajedno sa oksalatnom kiselinom. One mogu nastati kao produkt delovanja mikroorganizama ili oksidacijom organskih jedinjenja iz vazduha (Brimblecombe, 2014).

Zaprljanost se manifestuje slabo vezanim naslagama atmosferskih čestica, čađi, prašine, glinovitih čestica, životinjskih, najčešće ptičijih ekskremenata. Takođe može nastati antropogenim delovanjem (grafiti, premazi, lakovi i sl.).

Eflorescencija je naslaga soli iskristalisanih na površini kamena koja je slabo vezana za supstrat. Uglavnom je čine rastvorljive soli. Kristalisanje rastvorljivih soli ispod površine kamena se naziva **subflorescencija** ili **kriptoflorescencija**. Nije vidljiva dok ne prouzrokuje oštećenje u vidu odvajanja površinskog sloja kamena. Ukoliko je naslaga čvrsto vezana za supstrat, naziva se **inkrustacija** (npr. naslaga kamenca).

Biološka kolonizacija može biti kolonizacija mikroorganizmima (bakterijama, cijanobakterijama, algama, mahovinama, gljivama i lišajevima) ili višim biljkama.

U četvrtu grupu formi raspadanja spadaju pukotine i deformacije. **Pukotine** nastaju delovanjem fizičke sile koja uzrokuje stvaranje diskontinuiteta u kamenu. Razlikuju se pukotine koje nastaju nezavisno od teksture kamena i one vezane za teksturne karakteristike stene. Mogu se javiti kao individualne pukotine ili kao grupa (npr. zvezdaste pukotine ili krakelure – mreža sitnih pukotina) (Vergès-Belmin et al., 2008).

8. KRATAK PREGLED RAZVOJA KONZERVACIJE SPOMENIKA KULTURE

Istoriju ljudskog društva prati potreba da se određenim materijalnim tvorevinama pripisuje poseban značaj, te da se one izdvajaju i čuvaju. Kvalitet građevinskog materijala i tehnologija gradnje osnov su trajnosti građevina. Prvi sačuvani zapisi o tome, kao i o potrebi za održavanjem važnih građevina, potiču još iz doba antike. Najpoznatije je Vitruvijevo delo „Deset knjiga o arhitekturi“ iz I veka p.n.e., koje je i danas relevantno, a kontinuitet brige o očuvanju starina može se pratiti i kroz kasnije istorijske izvore (Burman and Drury, 2006).

U XIX veku, pod uticajem romantizma i razvoja istorije kao nauke, dolazi do šireg i organizovanijeg rada na zaštiti starih spomenika, gde je istoričnost osnovni kriterijum vrednovanja (Jovanović, 1994). Principi zaštite spomenika – konzervacije i restauracije, uobličuju se kroz dva pravca mišljenja. Francuski arhitekta Violle le Dik, pobornik restauracije, zalagao se za uspostavljanje čistoće stila i vraćanja spomenika u zamišljeno prvobitno stanje. Njemu suprotstavljeni engleski književnik, istoričar umetnosti, estetičar i slikar Džon Raskin, zalagao se za poštovanje slojeva koje je spomenik zadobio trajanjem, iz čega su iznikli principi konzervatorskog pristupa (Jovanović, 1994). U to vreme, konzervacija i restauracija su bile usmerene na pojedinačne građevine, imale su tehnički karakter i bile zasnovane na zanatskom iskustvu i tradicionalnim tehnikama gradnje.

U prvoj polovini XX veka, u zamahu posleratne obnove, istorijskoj vrednosti spomenika dodaju se elementi društvenog i kreativnog značaja. Fokus se, sa pojedinačnih spomenika, pomera na spomeničke celine. Metode konzervacije i restauracije ostaju iste, ali se njihove ideje i zadaci značajno obogaćuju i proširuju (Jovanović, 1994). Formiranjem Lige nacija posle I svetskog rata, te Ujedinjenih nacija i UNESCO-a nakon II svetskog rata, sistem zaštite kulturnog nasleđa dobija međunarodni karakter. Formiraju se međunarodne organizacije posvećene očuvanju, zaštiti i prezentaciji kulturnog nasleđa¹⁰, donose međunarodne povelje i konvencije¹¹ kojima se postepeno definiše i uređuje široka oblast zaštite kulturnog nasleđa (Icomos.org, 2011; 2016). Veliki doprinos uobličavanju teorije konzervacije u drugoj polovini XX veka dao je italijanski istoričar umetnosti Čezare Brandi, kako svojim radom na mestu direktora Centralnog instituta za restauraciju u Rimu (1939-1961.), tako i kapitalnim delom „Teorija restauracije“, publikovanim 1963. godine (Muñoz-Viñas, 2005). Konzervacija i restauracija postepeno izlaze iz umetničko-zanatskih okvira i usvaja se naučni metodološki pristup (ispitivanje, analiza, interpretacija i sinteza) čiji je cilj razumevanje svih aspekata kulturnog dobra i pažljivo razmatranje posledica svake intervencije (ICOM-CC, 1984).

Danas se pojam kulturnog nasleđa shvata u najširem smislu, kao sadržalac svih znakova koji dokumentuju aktivnosti i dostignuća ljudi tokom vremena (Feilden and Jokilehto, 1998). U tom kontekstu, konzervacija podrazumeva sve procese brige o kulturnim dobrima koji su potrebni za očuvanje njihovog kulturnog značaja i autentičnosti materijala, uz poštovanje integriteta onoga što je stiglo do nas, bez ugrožavanja njegove budućnosti (UNESCO, 1994; Feilden and Jokilehto, 1998; Australia ICOMOS, 1999; Agnew, 2003).¹² Reč je o metodologiji zasnovanoj na kritičkom procesu koji se sastoji od četiri koraka: istraživanja (metodičnog pregleda, ispitivanja i dokumentovanja kulturnog dobra, njegovog istorijskog okvira i fizičkog okruženja); definisanja (kritičko-istorijskog

¹⁰ Međunarodni savet muzeja (*International Council of Museums – ICOM*) 1946. godine, Međunarodni centar za istraživanje očuvanja i restauracije kulturnih dobara (*International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property – ICCROM*) 1957. godine i Međunarodni savet za spomenike i spomeničke celine (*International Council on Monuments and Sites – ICOMOS*) 1964. godine.

¹¹ Najznačajnije su: Atinska povelja o restauraciji istorijskih spomenika iz 1933. godine, Međunarodna povelja o zaštiti i restauraciji spomenika i područja – „Venecijanska povelja“ iz 1964. godine i tri UNESCO-ve konvencije (Haška konvencija o zaštiti kulturnih dobara u slučaju oružanih sukoba iz 1954. godine, Konvencija o merama za zabranu i sprečavanje nedozvoljenog uvoza, izvoza i prenosa svojine kulturnih dobara iz 1970. godine i Konvencija o zaštiti svetske kulturne i prirodne baštine iz 1972. godine).

¹² Kulturni značaj podrazumeva estetsku, istorijsku, naučnu, društvenu ili duhovnu vrednost koju kulturno dobro ima za prošle, sadašnje ili buduće generacije (Australia ICOMOS, 1999).

definisanja i određivanja značaja kulturnog dobra na osnovu ocene objekta i njegove okoline); analize (korišćenjem naučnih metoda i dijagnostikovanjem materijala i strukture kulturnog dobra u cilju njegove konzervacije); strategije (uspostavljanja kratkoročnih i dugoročnih programa konzervacije i upravljanja promenama, uključujući redovne inspekcije, ciklično održavanje i kontrolu okruženja) (Feilden and Jokilehto, 1998).

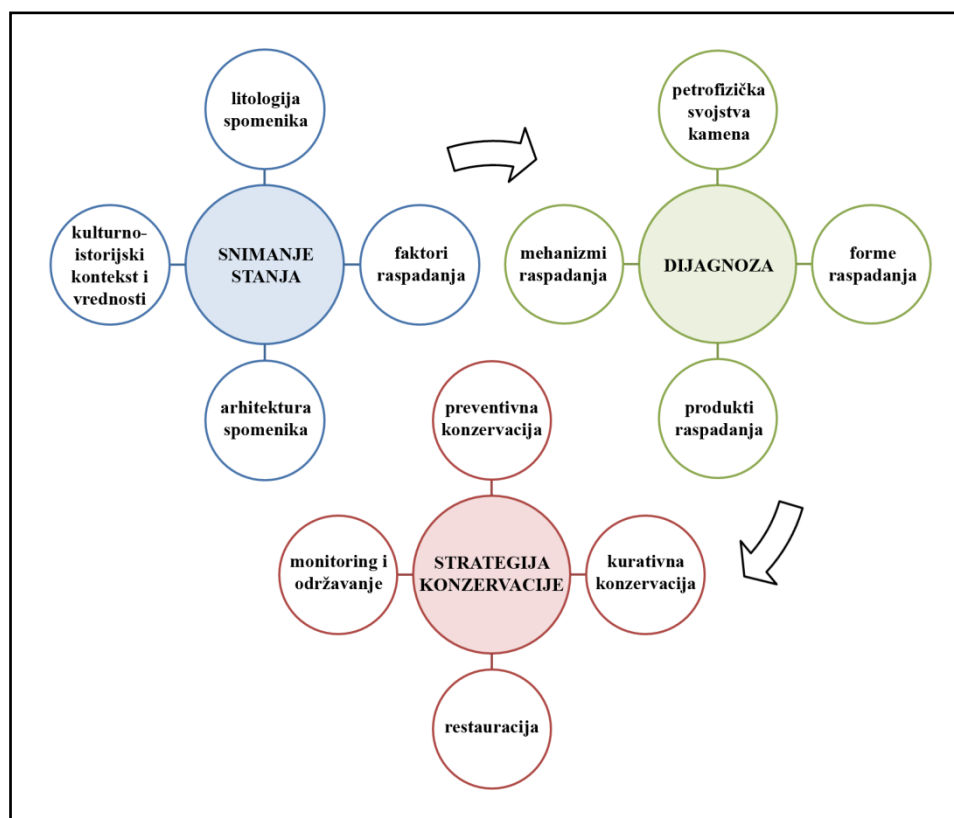
8.1. Nauka u konzervaciji kamena

Pod uticajem razvoja teorije konzervacije, od druge polovine XX veka počinje da se razvija i nauka u konzervaciji. Istraživanja iz oblasti tehničko-tehnoloških nauka na polju konzervacije kulturnog nasleđa, vezana su za materijalni aspekt kulturnih dobara i imaju za cilj da daju doprinos očuvanju njihovog značaja kroz očuvanje autentičnosti originalnog materijala od koga su kulturna dobra sačinjena (Agnew, 2003, Ashurst, 2007). Broj naučnih istraživanja o fizičko-hemijskoj degradaciji kamena, kao i mogućnostima razvoja i primene novih materijala za konzervaciju, progresivno raste u poslednjih dvadesetak godina (Fassina, 2008). Finansiranje multidisciplinarnih istraživanja kroz fondove Evropske komisije uticalo je na formiranje mreže od oko osamdesetak istraživača koji aktivno deluju u oblasti konzervacije kamena (Doehne and Price, 2010). Razvoj ove oblasti se može pratiti i kroz rastući broj publikovanih istraživanja kao posledice sve veće zainteresovanosti istraživača iz srodnih naučnih disciplina za rešavanjem brojnih problema i izazova u ovoj multidisciplinarnoj oblasti. Rad komisija za standardizaciju (ISO, CEN, ASTM, RILEM) ima presudnu važnost u ujednačavanju naučnih pristupa problemima očuvanja, odnosno konzervacije kulturnog nasleđa. Tehnički komitet 346 Evropskog komiteta za standardizaciju (CEN/TC 346) bavi se razvojem standarda u oblasti konzervacije kulturnog nasleđa, koji su vezani za definisanje i terminologiju, metode testiranja i analiza za karakterizaciju materijala i utvrđivanje procesa propadanja kulturnih dobara, kao i za proizvode i tehnologije namenjene za planiranje i izvođenje konzervacije, restauracije i održavanja (Fassina, 2008; Fassina 2015). Zbornici radova sa Međunarodnog kongresa raspadanja i konzervacije kamena (*The International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*), koji se održavaju na svake četiri godine u kontinuitetu od 1972. godine, predstavljaju značajan dokumentarni izvor o aktuelnim inovacijama i pravcima razvoja nauke na polju konzervacije kamena. Generalno, istraživanja su usmerena na karakterizaciju i kvantifikaciju raspadanja kamena, razumevanje procesa raspadanja, unapređenje metoda konzervacije, razvoj materijala za konzervaciju u pravcu poboljšanja kompatibilnosti sa supstratom, razvijanja ekoloških rešenja, i dr.

9. KONZERVACIJA KAMENA

Konzervacija kamena obuhvata mere i postupke čiji je cilj očuvanje pokretnih i nepokretnih kulturnih dobara izrađenih od kamena.¹³ Velika zastupljenost kamena kao materijala korišćenog u graditeljstvu i umetničkom stvaralaštvu, čini da se konzervacija kamena vezuje i prepliće sa širim oblastima: arheološkom konzervacijom, arhitektonskom konzervacijom i konzervacijom muzejskih predmeta. Iako konzervacija svih vrsta kulturnih dobara ima zajednički teoretski okvir i principe na kojima se temelji, tendencija da se pomenute oblasti razdvajaju proističe iz različitih konteksta u kojima se kulturna dobra nalaze, a koji uslovljavaju načine njihovog čuvanja, korišćenja i prezentovanja. Konzervacija kamena je usmerena na očuvanje materijala od kojeg su kulturna dobra načinjena u svim pomenutim kontekstima.

Specifičnost spomenika kulture, zbog složene strukture i kompleksne istorije, zahteva uspostavljanje protokola konzervacije na način sličan onom u medicini, gde su anamneza, dijagnoza, terapija i kontrola pandan prikupljanju relevantnih podataka (snimanju stanja kulturnog dobra), identifikaciji uzroka raspadanja (dijagnostikovanju), odabiru i primeni odgovarajućih konzervacijskih mera (strategiji konzervacije i konzervatorsko-restauratorskom tretmanu) i praćenju efikasnosti izvedenih intervencija (monitoringu i održavanju) (Sl. 16; ICOMOS, 2003). Pristup je holistički i zasnovan na interdisciplinarnosti.



Sl. 16. Šematski prikaz metodologije konzervacije spomenika kulture od kamena

9.1. Snimanje i dijagnostikovanje stanja

Snimanje stanja očuvanosti je prvi i neophodan korak za identifikaciju i razumevanje procesa propadanja kulturnog dobra. Složene strukture, kao što su spomenici kulture, najčešće se analiziraju sistemskim pristupom u kome proces razumevanja uzroka propadanja polazi odozdo prema gore

¹³ Zakon o kulturnim dobrima Republike Srbije, kulturna dobra definiše kao „stvari i tvorevine materijalne i duhovne kulture od opšteg interesa koje uživaju posebnu zaštitu utvrđenu ovim zakonom“. Kulturna dobra se dele na nepokretna i pokretna. U zavisnosti od značaja, kulturna dobra se razvrstavaju u kategorije: kulturna dobra, kulturna dobra od velikog značaja i kulturna dobra od izuzetnog značaja (Službeni glasnik RS broj 71/94).

(*engl. bottom-up*), odnosno od objekta ka okruženju (Magar and Pedeli, 2008). Analiza počinje razlaganjem sistema na gradivne elemente, pri čemu se definišu ugrađeni materijali (litotip kamena, ali i drugi građevinski materijali kao što su malteri, opeka, drveni ili metalni elementi). Forme raspadanja se posmatraju na svakom elementu pojedinačno, a zatim se ponovo povezuju i stavljaju u odnos sa arhitektonsko-građevinskom strukturom spomenika, prostorno-istorijskim kontekstom i uticajima okruženja, kako bi se utvrdili uzroci raspadanja i izdvojili glavni rizici po očuvanje objekta.

U cilju dijagnostikovanja uzroka raspadanja i dokumentovanja zatečenog stanja spomenika, pristupa se mapiranju ugrađenih petrografskih vrsta i formi raspadanja individualnih kamenih elemenata. Mapiranje kao nedestruktivna metoda, omogućava beleženje specifičnih informacija na celoj površini ili objektu i omogućava definisanje zona sa karakterističnim formama raspadanja ili zona sa značajnim gubitkom materijala – potencijalnih indikatora uzroka raspadanja (Fitzner et al., 1992a; Fitzner et al., 1992b; Siegesmund et al., 2002; Svahn, 2006; Doehne and Price, 2010; Siedal and Siegesmund, 2014). Primenom specifične terminologije, promene na kamenu se klasifikuju kao različite forme raspadanja na bazi morfoloških i geometrijskih kriterijuma (Siedal and Siegesmund, 2014).

Kako bi izvršili sveobuhvatnu procenu stanja spomenika, mnogi autori kombinuju identifikaciju formi raspadanja sa drugim nedestruktivnim i mikro-destruktivnim metodama ispitivanja čiji je cilj da se identifikuju petrofizička svojstva kamena i produkti raspadanja (Macchiarola and Fiori, 2000; Delgado Rodrigues and Ferreira Pinto, 2007; Odgers et al., 2008; Benavente et al., 2013; Matović et al., 2014; Novaković et al., 2016; Franković et al., 2017). U konzervatorskoj praksi se često javljaju ograničenja vezana za: mogućnost uzimanja potrebne količine uzoraka, dostupnost dovoljno informativnih metoda, vremenski i budžetski okvir. Stoga je izražena potreba za primenom metodologije koja će omogućiti jednostavnu i nedestruktivnu kvalitativnu i kvantitativnu procenu stanja i stepena oštećenosti spomenika kulture.

Međunarodno prihvaćena metoda razvijena devedesetih godina XX veka, u naučnoj literaturi poznata kao *Ficnerov model mapiranja* (Fitzner et al., 1995, 1997), omogućava realno dijagnostikovanje ugrađenih litotipova i formi raspadanja, na osnovu čega se vrši kvantifikovanje stepena i brzine dalje degradacije. Dugogodišnja primena i evaluacija metode u naučnoj praksi, potvrdila je njenu efektivnost u pogledu kvantitativne registracije, dokumentacije i procene stanja spomenika, pojedinačnih kamenih struktura i/ili skulptura (Heinrichs and Fitzner, 2000; Fitzner and Heinrichs, 2002; Fitzner et al., 2002a; Heinrichs and Fitzner, 2007). Poslednje dve decenije ulažu se naponi u pogledu tehnološkog razvoja metode sa ciljem postizanja brže i kvalitetnije obrade rezultata mapiranja (Ball and Young, 2000; McCabe et al., 2007; Smith i Prikryl 2007; Kukela and Seglins, 2011). Razvoj se kreće u pravcu preciznijeg dokumentovanja stanja laserskim skeniranjem i 3D modelovanjem, olakšavanja unosa podataka kroz razvoj softverskih rešenja (metigo MAP[®], DIVISUAL[®]), stvaranja, čuvanja i korišćenja digitalne dokumentacije njihovim inkorporiranjem u geografsko-informacioni sistem (GIS) radi dugoročnog praćenja stanja spomenika i spomeničkih celina (Heritage, 2000; Palumbo, 2000; Szambelan 2000; Siedler and Vetter, 2013).

Ficnerov model mapiranja, korišćen u ovoj doktorskoj disertaciji, omogućava:

- kvantifikaciju i ocenu oštećenja kamena na celom spomeniku ili pojedinačnim strukturama;
- kvantifikaciju i ocenu oštećenja kamena u odnosu na starost spomenika, njegovu prostornu orijentaciju i druge karakteristike;
- poređenje i rangiranje petrografske vrste kamena u odnosu na njegovu podložnost degradaciji;
- procenu potrebe za konzervacijom i hitnosti intervencije – mape kategorija oštećenja lociraju one delove spomenika na koje treba da se fokusiraju intervencije;
- kontinuirano praćenje stanja i dugoročno održavanje spomenika;

- rangiranje stanja očuvanosti za veći broj spomenika, što je posebno korisno za uspostavljanje strategije konzervacije prostorno kulturno-istorijskih celina (Fitzner and Heinrichs, 2002).

Mapiranje oštećenja korišćenjem leksikona formi raspadanja kamena (Normal 1/88, 1990; Vergès-Belmin, 2008) omogućava deskripciju formi raspadanja, ali ne i kvantifikaciju stepena oštećenosti. Prednost Ficnerovog modela je što, pored identifikacije formi raspadanja, uključuje i njihovo diferenciranje prema intenzitetu, a time preciznu kvantitativnu analizu stanja očuvanosti spomenika. Standardizovanu klasifikacionu šemu formi raspadanja moguće je prilagoditi ispitivanom objektu, odnosno uskladiti intenzitete individualnih formi oštećenja i kategorije raspadanja sa veličinom ugrađenih kamenih elemenata i arhitektonskom vrednosti spomenika (Fitzner and Heinrichs, 2002).

Kvantitativna procena kategorija oštećenja omogućava izračunavanje linearnog i progresivnog indeksa oštećenja (Fitzner and Heinrichs, 2002). Linearni indeks oštećenja je deskriptor prosečne kategorije oštećenosti, dok progresivni indeks naglašava zastupljenost viših kategorija oštećenja (Fitzner et al., 2002b). Linearni i progresivni indeksi oštećenja su u rasponu od 0 do 5 i predstavljaju procentualnu zastupljenost prosečne (linearni indeks) ili više kategorije oštećenja (progresivni indeks) (Fitzner et al., 2002a). Mapiranje indeksa oštećenja omogućava sagledavanje obrasca oštećenosti, što omogućava rekonstrukciju mehanizama raspadanja i vodi pouzdanijem razumevanju uzroka raspadanja koje daljim konzervacijskim postupcima treba umanjiti ili eliminisati (Heinrichs and Fitzner 2000).

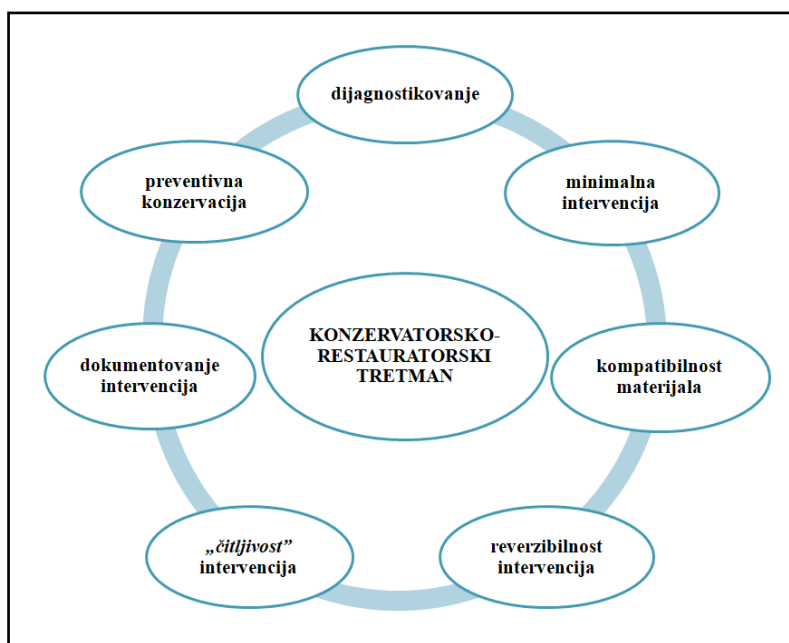
Strategija konzervacije koja će se primeniti na spomeniku kulture obuhvata intervencije različitih razmera i intenziteta koje su određene, kako fizičkim stanjem, uzrocima raspadanja, tako i predviđanjem budućeg okruženja i planiranog korišćenja kulturnog dobra (Feilden and Jokilehto, 1998).

9.2. Konzervatorsko-restauratorski tretman

Pojam *konzervacija* obuhvata *preventivnu konzervaciju*, *kurativnu konzervaciju* i *restauraciju*.¹⁴ Preventivna konzervacija je organizovan sistem koji se koristi da bi se izbeglo ili kontrolisalo moguće oštećenje ili uništenje kulturnih dobara. Mere i postupci koje se sprovode u cilju blokiranja faktora raspadanja su posredni – ne sprovode se na kulturnom dobru već u njegovom okruženju. Kurativna konzervacija podrazumeva postupke koji se direktno primenjuju na kulturnom dobru u cilju zaustavljanja trenutnih štetnih procesa ili učvršćivanja njegove strukture, dok se restauracija odnosi na postupke direktno primenjene na stabilnom kulturnom dobru u cilju poboljšanja vrednovanja, razumevanja i upotrebe (ICOM-CC, 2008). S obzirom da su kurativna konzervacija i restauracija usko vezane i često isprepletane, najčešće se imenuju zajedničkim terminom – konzervatorsko-restauratorski tretman. Tako na primer, čišćenje se može izvoditi iz estetskih razloga, ali služi i da se uklone štetni uzročnici ili produkti raspadanja (npr. mikroorganizmi, crne kore, rastvorljive soli), te da se površina pripremi za dalje intervencije (Amoroso and Fassina, 1983). Restauracija nedostajućih elemenata omogućava bolje sagledavanje i razumevanje izgleda spomenika, ali može da doprinese i pravilnom odvođenju atmosferskih voda, čime se eliminiše važan uzročnik fizičko-hemijskog raspadanja.

Konzervatorsko-restauratorski tretman počiva na sedam principa čiji je cilj da odrede neophodnost intervencija, ograniče njihov obim i da ustanove preciznu metodologiju tretmana (Sl. 17). Pored već pomenutih dijagnostikovanja stanja i preventivne konzervacije, to su: minimalna intervencija, kompatibilnost materijala, reverzibilnost intervencija, „čitljivost” intervencija i dokumentovanje intervencija (Berducou, 1990).

¹⁴ Definicije termina konzervacija, preventivna konzervacija, kurativna konzervacija i restauracija preuzete su iz Rezolucije o terminologiji koja označava konzervaciju materijalnog kulturnog nasleđa (ICOM-CC, 2008).



Sl. 17. Osnovni principi konzervatorsko-restauratorskog tretmana

Uvođenjem novih materijala tokom konzervatorsko-restauratorskog tretmana narušava se autentičnost materijala kulturnog dobra. Na kulturnom dobru, kada je jednom prepoznato kao takvo, može da se interveniše samo radi očuvanja njegovog integriteta ili radi ojačavanja kada je ugrožena njegova materijalna struktura (Brandi, 2007). Potrebno je utvrditi neophodnost i obim svake intervencije, a svako dodavanje originalnom materijalu mora biti opravdano, izvedeno u cilju njegovog očuvanja uz poštovanje kulturnog dobra kao celine (Berducou, 1990). Svi materijali koji se apliciraju tokom tretmana moraju da budu kompatibilni sa originalnim materijalom kulturnog dobra, kao i međusobno, i stabilni tokom vremena tako da ni u jednom trenutku, materijal korišćen za konzervaciju ne šteti predmetu. Kompatibilnost se odnosi na fizičko-hemijsku, mehaničku i estetsku usklađenost materijala (Berducou, 1990). Reverzibilnost konzervatorsko-restauratorskih intervencija bi teorijski značila da svaka intervencija mora da bude izvedena tako da predmet može biti vraćen u prvobitno stanje bez ikakvih štetnih posledica (Berducou, 1990). Aplikacija materijala za konzervaciju trajno menja originalni materijal jer promene nastaju u hemijskom sastavu ili u mikro-strukturi predmeta. Stoga se može govoriti o rastvorljivosti ili mogućnosti uklanjanja materijala, pre nego o njegovoj reverzibilnosti (Oddy, 1999). Umesto potpune reverzibilnosti, u praksi se ovaj princip odnosi na korišćenje materijala i postupaka koji neće smetati kasnijim potrebnim intervencijama (Berducou, 1990). Dok su konzervatorske intervencije ograničene isključivo na očuvanje integriteta kulturnog dobra, restauracija je usko vezana uz njegovo predstavljanje javnosti. Restauracija se sprovodi samo kada je kulturno dobro izgubilo deo svoje vrednosti ili funkcije kroz promene i propadanje u prošlosti, a njena svrha je da omogući bolje razumevanje forme. Restauracija treba da teži ponovnom uspostavljanju potencijalnog jedinstva kulturnog dobra, samo ukoliko je to moguće bez činjenja umetničkih ili istorijskih falsifikata i bez poništavanja tragova njegovog prolaska kroz vreme (Brandi, 2007).

U konzervatorsko-restauratorskom tretmanu spomenika kulture razlikujemo intervencije kojima se vrši strukturalna sanacija objekta i zahvate koji se izvode na kamenim elementima: tretman vegetacije i mikroorganizama, čišćenje, konsolidacija, stabilizacija odvojenih delova i restauracija delova koji nedostaju (Odgers and Henry, 2012). Odgovarajuće metode i sredstva definišu se strategijom konzervacije, a konačni odabir mora biti donet na osnovu izvršenih ispitivanja i proba, uz pažljivo razmatranje rizika, ograničavajućih faktora, mana i prednosti svakog potencijalnog tretmana (Amoroso and Fasina, 1983; Odgers and Henry, 2012).

Čišćenje ima za cilj, osim poboljšanja estetskog izgleda, uklanjanje depozita/naslaga sa površine kamena kao štetnih faktora (npr. mikroorganizmi, crne kore i rastvorljive soli) i pripremu površine

za dalje intervencije (Amoroso and Fasina, 1983). Čišćenje može biti hemijsko, fizičko ili mehaničko, a najčešće je kombinacija sva tri. Postupak koji će se primeniti zavisi od vrste i koherentnosti naslage, njene veze sa supstratom, kao i od litotipa i fizičko-hemijskih karakteristika kamena (Amoroso and Fasina, 1983; Normandin and Slaton, 2006). Čišćenje ne treba da naruši tzv. „plemenitu patinu“ kamena¹⁵ i da ostavi rezidualni ostatak koji može ispoljiti štetno dejstvo na kamen u budućnosti (Amoroso and Fasina, 1983).

Konsolidacijom se sanira gubitak kohezije među mineralnim komponentama kamena nastao zrnastom dezintegracijom (Odgers and Henry, 2012). Podrazumeva natapanje strukture kamena različitim organskim ili neorganskim sredstavima, tzv. konsolidantima. Postupak konsolidacije, vrste konsolidanata, kao i kriterijumi koje oni treba da ispune detaljnije su opisani u sledećem poglavlju.

Stabilizacija odvojenih delova se odnosi na premošćavanje odvojenih delova i ispunu šupljina u kamenu nastalih ljušpanjem, ljuškanjem ili pucanjem. Zavisno od stepena odvojenosti, stabilizacija se može vršiti lepkovima, injekcionim smesama ili malterima koji imaju adhezionu i kohezionu funkciju. Veza između odvojenih delova velikih masa ojačava se ankerovanjem nekorodirajućim materijalima. U završnoj obradi, ivice odvojenih delova se učvršćuju opšivanjem kompatibilnim malterima. Važno je da malter ima isti stepen paropropusnosti kao originalni kamen ali da bude nešto mekši, kako bi se ponašao kao „žrtveni sloj“ pri kontaktu sa vodom, termičkim dilatacijama i kristalizacionim pritiscima (Durnan and Muir, 2006).

Restauracija se vrši na onim elementima koji su izgubili formu i gde je potrebno povratiti je dodavanjem materijala. Restauracija je uglavnom potrebna kada je gubitak materijala u kategoriji veoma jake i jake oštećenosti. Dodavanje materijala može biti u vidu ispunu nedostajućih delova veštačkim kamenom¹⁶, umetanjem inserata¹⁷ ili zamenom kompletnih blokova kamena istim litotipom (Durnan and Muir, 2006).

¹⁵ Nedestruktivna promena površinskog sloja nastala starenjem materijala.

¹⁶ Mešavina veziva i prirodnog kamenog agregata koji po boji i teksturi odgovaraju prirodnom kamenu.

¹⁷ Kada je samo deo kamenog elementa oštećen, jedan od mogućih postupaka restauracije je umetanje istog litotipa koji je obrađen tako da ispuni deo koji nedostaje.

10. KONSOLIDACIJA KAMENA

Konsolidacija kamena je postupak koji ima za cilj poboljšanje kohezije između mineralnih komponenti i adhezije između oštećenih delova i zdravog jezgra kamena. Time se povećava otpornost na sve vrste mehaničkih naprezanja koja se mogu javiti u kamenu (Tabasso, 1995). Da bi se postigli ti ciljevi, tečni konsolidant mora da proдре kroz površinu duboko u pornu strukturu kamena (pore i mikro-pukotine). Njegovim očvršćavanjem, do kojeg dolazi isparavanjem rastvarača ili hemijskom reakcijom (Price, 2006), nakon odgovarajućeg vremenskog perioda, ojačava se struktura i smanjuje poroznost kamena, ali kretanje vlage mora ostati nesmetano (Tabasso, 1995). Teorijski, konsolidant treba da proдре do „zdravog“ kamena, a tretiran kamen bi trebalo da ima ista fizička svojstva kao i netretiran kamen, kako bi se izbeglo stvaranje unutrašnjih napona (Doehne and Price, 2010). Preciznije, konsolidovan kamen bi trebalo da povрати izgublјenu pritisnu čvrstoću, otpornost na habanje i na fizičko-hemijsko raspadanje. Pored toga, izgled kamena u pogledu boje i teksture treba da ostane nepromenjen (Searls and Wessel, 1995; Price, 2006).

Uspešnost konsolidacije zavisi od više različitih faktora. Na dubinu prodiranja konsolidanta utiču intrinzični faktori kao što su poroznost kamena (oblik, veličina i međusobna povezanost pora), sadržaj vlage/vode u kamenu, vrsta i količina prisutnih rastvorljivih soli. Pored navedenog, utiču i ekstrinzični faktori: površinski napon, kontaktni ugao i viskoznost konsolidanta, koncentracija aktivne materije u rastvoru/disperziji, veličina čestica u disperziji, način aplikacije konsolidanta i mikroklimatski parametri sredine tokom aplikacije i kasnije, tokom očvršćavanja (Honeyborne et al., 1998). Do koje će se dubine izvršiti konsolidacija kamena zavisi i od brzine isparavanja rastvora/disperzije, od reaktivnosti, količine i načina deponovanja aktivne materije u porama (Ghaffari et al., 2012; D'Armada and Hirst, 2012). Da bi se odabralo odgovarajuće sredstvo, kao i da bi se kasnije potvrdila uspešnost konsolidacije, u fazi dijagnostikovanja stanja spomenika, potrebno je utvrditi do koje dubine je došlo do gubitka kohezije između mineralnih zrna kamena.

10.1. Sredstva za konsolidaciju kamena

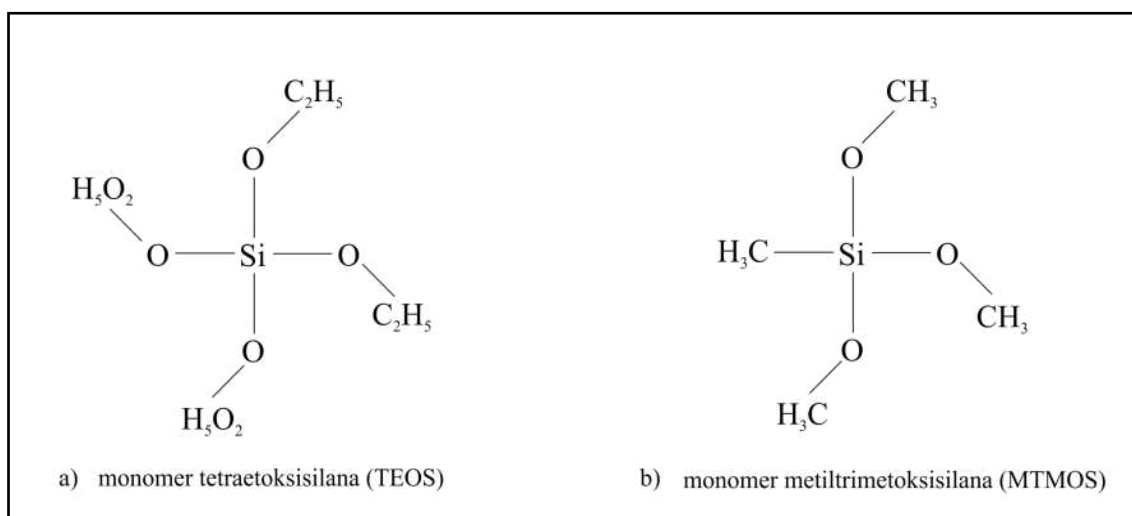
Sredstva za konsolidaciju kamena se generalno mogu podeliti na organska i neorganska (Doehne and Price, 2010). I jedna i druga su raznovrsna i imaju dugu istoriju upotrebe. Organska sredstva uglavnom postižu konsolidaciju tako što se u kamen unesu u vidu rastvora ili disperzije gde, nakon sušenja, oblažu i vezuju dekoherentni materijal. Neka organska sredstva (kao epoksi-smole i alkoksisilani) polimerizuju uz stvaranje nerastvorljivih poprečnih veza. Neorganski konsolidanti se deponuju i kristališu u pornoj strukturi kamena sa ili bez hemijske reakcije sa supstratom.

10.1.1. Organski konsolidanti

Tradicionalno korišćeni organski konsolidanti su prirodni i sintetički materijali (voskovi, biljne smole, celulozni i vinilni polimeri, akrilne smole, i dr.), u kamen najčešće unošeni rastvoreni u organskim rastvaračima ili kao vodene disperzije (npr. akrilne disperzije). Najvažniji negativan efekat ovih konsolidanata je impregnacija pora kamena, sprečavanje kretanja vode i vodene pare kroz kamen, uz moguću akumulaciju napona u zoni prelaza između impregniranog i neimpregniranog dela kamena, te posledično odvajanje konsolidovanog sloja kao površinske lјuske. Upotrebom manje koncentrovanih rastvora i pažljivom aplikacijom, navedeni efekat se može ublažiti tako da konsolidovan kamen ostane delimično paropropusan. Organski konsolidanti, međutim, imaju i druge negativne aspekte: osetljivi su na UV zračenje (izloženi svetlosti menjaju boju, a vremenom mogu da postanu krti i/ili nerastvorljivi); pogodna su osnova za razvoj mikroorganizama; mogu da imaju nižu tačku omekšavanja pa izloženi Sunčevoj radijaciji postaju leplјivi, prikupljaju i vezuju čestice iz vazduha (Tabasso, 1995; Price, 2006; Baglioni et al. 2015). U savremenoj konzervatorskoj praksi, akrilne smole i disperzije su i dalje u upotrebi za konzervaciju kamena, međutim, njihova upotreba je sve češće ograničena na stabilizaciju drugih formi raspadanja (npr. stabilizaciju lјuskanja i komadastog odvajanja injektiranjem u pukotine) (Price, 2006).

10.1.1.1. Alkoxisilani (etil-silikati)

U grupi organskih konsolidanata, kao pogodni za konsolidaciju kamena, izdvojili su se proizvodi na bazi alkoxisilana - tetraetoksisilana (TEOS) i metiltrimetoksisilana (MTMOS) (Sl. 18, Horie, 2010). Uz pomoć vode, silani hidrolizuju i formiraju silanole uz oslobađanje alkohola. Daljom kondenzacionom polimerizacijom nastaje polimer silicijuma (Sl. 19) (Wheeler, 2005; Price 2006; Doehne and Price, 2010; Horie 2010). Monomer sa manje od četiri kiseonične veze, polimerizacijom daje hidrofoban¹⁸ karakter površine supstrata, dok monomer sa četiri oksi-grupe uslovljava hidrofilnost površine (Cai et al., 2016). Voda koja je potrebna za hemijsku reakciju može da bude atmosferska vlaga, vlaga u kamenu ili voda namenski dodata silanu (Price, 2006). Kada je supstrat vlažan, penetracija konsolidanta je plitka jer dolazi do njegove prerane polimerizacije. Sa druge strane, niska RH vazduha utiče na prebrzo isparavanje konsolidanta i njegovu akumulaciju pri površini (Honeyborne et al, 1998). Za dobru dubinsku konsolidaciju potrebno je da kamen pre aplikacije sadrži što manje vlage, a da RH vazduha, tokom i neposredno nakon aplikacije, bude između 50 i 80 %. Veza između polimera se ne može hemijski rastvoriti, što ovaj konsolidant čini nereverzibilnim (Price, 2006).



Sl. 18. Hemijske formule monomera silana: a) TEOS; b) MTMOS (Horie, 2010)

Alkoxisilani počinju da se primenjuju u konzervaciji kamena već u prvoj polovini XX veka. Od šezdesetih godina, pobuđuju sve veće interesovanje stručne i naučne javnosti, te se sedamdesetih godina pojavljuju prvi patenti konsolidanata na bazi tetraetoksisilana (TEOS), tetraetoksisilana-metiltrioksisilana (TEOS-MTEOS) i metiltrimetoksisilana (MTMOS) (Wheeler, 2005). Iz tih patenata razvijaju se komercijalni proizvodi Wacker H i OH®, a zatim i drugi slični proizvodi.¹⁹ Konsolidanti sa oznakom OH²⁰ imaju hidrofilan karakter (sadrže TEOS), dok oni sa oznakom H imaju hidrofoban karakter (sadrže TEOS-MTEOS).

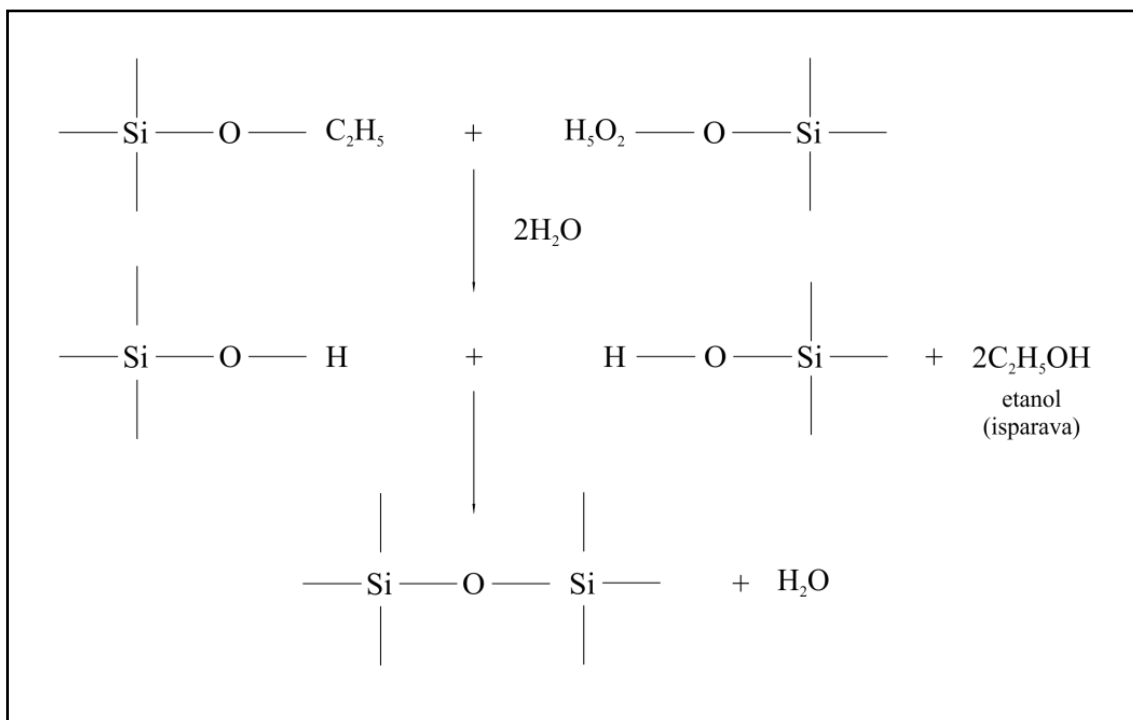
Tokom prvih nekoliko nedelja nakon aplikacije, može se javiti hidrofobnost površine kamena tretiranih hidrofilnim konsolidantom. Efekat je prolazan, a nastaje zbog inicijalne nabubrelosti koloidne silicije, u kojoj se nalaze zaostali monomeri TEOS, rastvarača²¹ i alkohola. U toj fazi koloidna silicija zatvara pore kamena i sprečava upijanje vode. Isparavanjem alkohola i daljom polimerizacijom, gel se skuplja i puca. Tada se hidrofobnost kamena gubi jer se oslobađa porni prostor (Wheeler, 2005; Horie, 2010). Kamen, nakon ovog perioda, ostaje vodo- i paropropusan što je najveća prednost alkoxisilana u odnosu na druge organske konsolidante (Wheeler, 2005).

¹⁸ Pridev hidrofoban se definiše kao *onaj koji odbija vodu*, a hidrofilan kao *onaj koji privlači vodu*.

¹⁹ Conservare H i OH®, Funcosil H i OH® (Remmers), Tegovakon V® (Goldschmidt), Brethane® RC70, 80 i 90® (Rhone-Poulenc), i dr.

²⁰ OH (*nemački, Ohne Hydrophobie*): bez hidrofobnog efekta.

²¹ Neki konsolidanti na bazi alkoxisilana sadrže rastvarače.



Sl. 19. Hemijska reakcija kondenzacione polimerizacije etoksisilana (Horie, 2010)

Komercijalni konsolidanti sadrže katalizatore i rastvarače kojima se ubrzavaju procesi očvršćavanja konsolidanata. Katalizatori su na bazi organokalajnih ili olovnih jedinjenja, dok su rastvarači najčešće metiletilketon, toluen, mineralni razređivači, a u manjim količinama se javljaju etanol i aceton (Wheeler, 2005).

Alkoksasilani su prvenstveno namenjeni za konsolidaciju peščara. Aplikacijom MTMOS-a kod peščara je potvrđeno formiranje čvrste, i koherentne amorfnе silicije i uspostavljanje hemijske veze sa zrnima kvarca/kvarcita. Kod krečnjaka dolazi do formiranja amorfnih, slabih i nekoherentnih gelova koji nisu hemijski vezani sa supstratom (Wheeler, 2005). Da bi se omogućila bolja kompatibilnost sa karbonatnim supstratom, alkoksasilani su modifikovani. Određeni organoalkoksasilani iz grupe amina i fosfata deluju kao agens za kuplovanje između krečnjaka i tetraetoksisilana, te povećavaju čvrstoću njima tretiranih krečnjaka u odnosu na one tretirane samo tetraetoksisilanom (Wheeler et al., 2000). Aplikacijom vinske kiseline na krečnjake nastaje kalcijum-tartrat tetrahidrat što se takođe pokazalo efikasnim u povezivanju krečnjaka i alkoksasilana (Weiss et al., 2000). Pred-tretman krečnjaka nanočesticama kalcijum-hidroksida promoviše adheziju i ubrzava hidrolizu alkoksasilana pri čemu nastaje amorfni hidratizirani kalcijum silika-gel (CSH), koji može da premosti veće pore nego bilo koji od dva konsolidanta pojedinačno (Ziegenbalg and Piaszczyński, 2012; D'Armada and Hirst, 2012). Pored toga hidrofobnost površine kamena se gubi mnogo ranije nego kod primene čistog alkoksasilana (Ziegenbalg and Piaszczyński, 2012).

Bez obzira na hemijsku nekompatibilnost i laboratorijski potvrđenu slabiju efektivnost primene alkoksasilana na krečnjacima (Wheeler et al., 2000; Pinter et al., 2008; Karatasios et al., 2017), u konzervatorskoj praksi oni se neretko koriste za stabilizaciju zrnaste dezintegracije krečnjaka. To ukazuje na mogućnost da hemijska veza sa supstratom nije ključna za postizanje efekta konsolidacije, već da se može uspešno postići i unosom materijala koji će pružiti fizičku potporu mineralnim komponentama kamena (Price, 2006). Međutim, studije praćenja vremenske postojanosti izvedenih tretmana nedostaju. Primena alkoksasilana na krečnjacima još uvek nije u dovoljnoj meri istražena.

10.1.2. Neorganski konsolidanti

U neorganske konsolidante ubrajaju se oni koji u kamenu deponuju različite polimorfne modifikacije CaCO₃ i oni koji hemijski reaguju sa supstratom (Hansen et al., 2003).

Aplikacija neorganskih jedinjenja, alkalnih silikata (vodenog stakla), fluata (magnezijskih ili aluminijumskih fluorosilikata), barijum-hidroksida, amonijum-oksalata i amonijum-tartrata, zasniva se na formiranju nerastvornih ili slaborastvornih jedinjenja koji na površini supstrata formiraju sloj otporan na dejstvo vode i slabih kiselina (Bilbija i Matović, 2009). Sa izuzetkom alkalnih silikata i fluata, koji se mogu primeniti na kamen silikatnog sastava, neorganski konsolidanti su namenjeni za konsolidaciju karbonatnih stena (krečnjaka, mermera) i peščara sa karbonatnim vezivom. Aplikacija alkalnih silikata i fluata na krečnjacima podstiče pojavu rastvorljivih soli, pa se njihova upotreba ne preporučuje (Honeyborne et al., 1998). Amonijum-oksalat i amonijum-tartrat reaguju sa karbonatnim supstratom formirajući jedinjenja slabo rastvorljiva u vodi: kalcijum-oksalat, odnosno kalcijum-tartrat-tetrahidrat (CTT) (Hansen et al., 2003). Oba jedinjenja formiraju mikronski sloj na površini kamena i dobru zaštitu od reljefnog raspadanja pod uticajem atmosferskih voda, ali su neadekvatni za dubinsku konsolidaciju (Hansen et al., 2003). Iako ovaj sloj ostaje vodo i paropropusan, njegova poroznost se smanjuje što utiče na brzinu kretanja vode i može da ima štetne posledice ukoliko postoji infiltracija značajnije količine vode iz drugog izvora (kapilarna vlaga, prodor vode kroz pukotine i sl).

Barijum-hidroksid se pokazao uspešnim u tretmanu crnih gipsanih kora (Honeyborne et al. 1998). Takozvana *firentinska* ili *Feronijeva metoda*, podrazumeva tretman kamena amonijum-karbonatom za kojim sledi aplikacija barijum-hidroksida (Baglioni et al., 2015).

Proces *biomineralizacije* je konsolidacija pod dejstvom mikroorganizama koji izlučuju različite polimorfne modifikacije kalcijum-karbonata. Pored bakterija to mogu biti kvasci i alge, a takođe je utvrđeno da neke organske materije (npr. određeni proteini iz morskih školjki) značajno povećavaju precipitaciju kalcita iz rastvora (Hansen et al., 2003). Koncept biomineralizacije je interesantan, međutim još uvek ima ozbiljna ograničenja koja sprečavaju njegovu širu upotrebu u praksi: teškoće u postizanju ravnomerne kolonizacije mikroorganizmima, vremensku nepostojanost formiranog kalcijum-karbonatnog sloja, neadekvatnu dubinsku konsolidaciju i podložnost tretiranih površina nekontrolisanom rastu nepoželjnih bioloških vrsta (Hansen et al., 2003).

10.1.2.1. Kalcijum-hidroksid

Od neorganskih konsolidanata, za konsolidaciju krečnjaka, istorijski je često korišćen kalcijum-hidroksid (gašeni kreč), odnosno krečna voda (vodeni rastvor kreča). Hemijska i mineraloška kompatibilnost sa supstratom, teoretski ga čine sredstvom koje može dati najbolje rezultate u zaustavljanju zrnaste dezintegracije, sa najmanje negativnih efekata.

Kreč reaguje sa ugljen-dioksidom, koji je u kamen unet vodom u vidu ugljene kiseline (H₂CO₃), dajući kalcijum-karbonat i vodu (D'Armada and Hirst, 2012):



Prednost primene krečne vode na krečnjacima, osim kompatibilnosti, leži u vodo- i paropropusnosti tretiranog kamena. Osnovni nedostatak je mala rastvorljivost kalcijum-hidroksida u vodi (1,7 g/l na 20 °C), koja deponuje oko 2,3 g kalcijum-karbonata što zahteva veliki broj aplikacija kako bi se proizveo konsolidujući efekat (Honeyborne et al., 1998). Ispitivanjem efektivnosti konsolidacije krečnom vodom na krečnjaku katedrale u Velsu, nakon 44 ciklusa aplikacije krečne vode (u trajanju od 40 dana), zabeleženo je deponovanje kalcijum-hidroksida do 26 mm u dubinu, s tim što se gotovo polovina koncentrisala u površinska 2 mm (Price et al., 1988). Pored toga što je veliki broj potrebnih aplikacija krečne vode nepraktičan sa stanovišta primene u konzervatorskoj praksi, unošenje velike količine vode može izazvati štetne posledice u vidu pokretanja rastvorljivih soli i drugih procesa propadanja povezanih sa vlaženjem i sušenjem kamena (D'Armada and Hirst, 2012). Primena krečne vode u praksi je ipak dala pozitivne rezultate (Honeyborne et al., 1998), pa su dalja

istraživanja usmerena na povećanje koncentracije kalcijum-karbonata u drugim vrstama medijuma kako bi se izbeglo preterano natapanje vodom.

10.1.2.2. Nano-kreč

Pionirski rad istraživača RSGI (*Research Center for Colloid and Surface Science*) iz Firence u primeni nanotehnologije u oblasti konzervacije kulturnog nasleđa, rezultirao je patentom suspenzije kalcijum-hidroksida u alkoholima i proizvodnjom tzv. nano-kreča sa veličinom čestica u opsegu 50-150 nm (Baglioni et al., 2015; Salvadori and Dei, 2001). Stabilnost nano čestica kalcijum-hidroksida u alkoholima je posledica elektrostatičkog odbijanja između pozitivno naelektrisanih čestica i njihovih izuzetno malih dimenzija. Čestice su pločastog heksagonalnog oblika i predstavljaju kristalnu fazu portlandita (Ziegenbalg and Piaszczyński, 2012).

Nano-kreč u izopropil-alkoholu je komercijalno dostupan pod nazivom Nanorestore® (koncentracija 5 g/l sa prosečnom veličinom čestica oko 150 nm). Istraživanja primene ovog materijala za konsolidaciju krečnih maltera i krečnjaka, dokazala su karbonizaciju Ca(OH)_2 i potvrdila pozitivan rezultat u površinskoj konsolidaciji, bez stvaranja hidrofobnog efekta i promene boje površine supstrata. Pozitivni rezultati su dokazani, pre svega, na krečnim fresko i štuko malterima, posebno u stabilizaciji pulverizovanih bojenih slojeva (Dei and Salvadori, 2006; Natali et al., 2014). Ispitivanja primene na kamenu, takođe su potvrdila dobru površinsku konsolidaciju kod biokalkarenita (Croveri et al., 2004), poroznog karbonatnog peščara i slabo poroznog laporovitog krečnjaka (Dei and Salvadori, 2006).

Nano-kreč pod trgovačkim imenom CaLoSiL® dostupan je u različitim alkoholima (izopropil-alkoholu, etanolu i n-propanolu) i u različitim koncentracijama 5, 15 i 25 g/l. Veličina čestica je u opsegu 50-250 nm (Ziegenbalg, 2008) (Sl. 20).

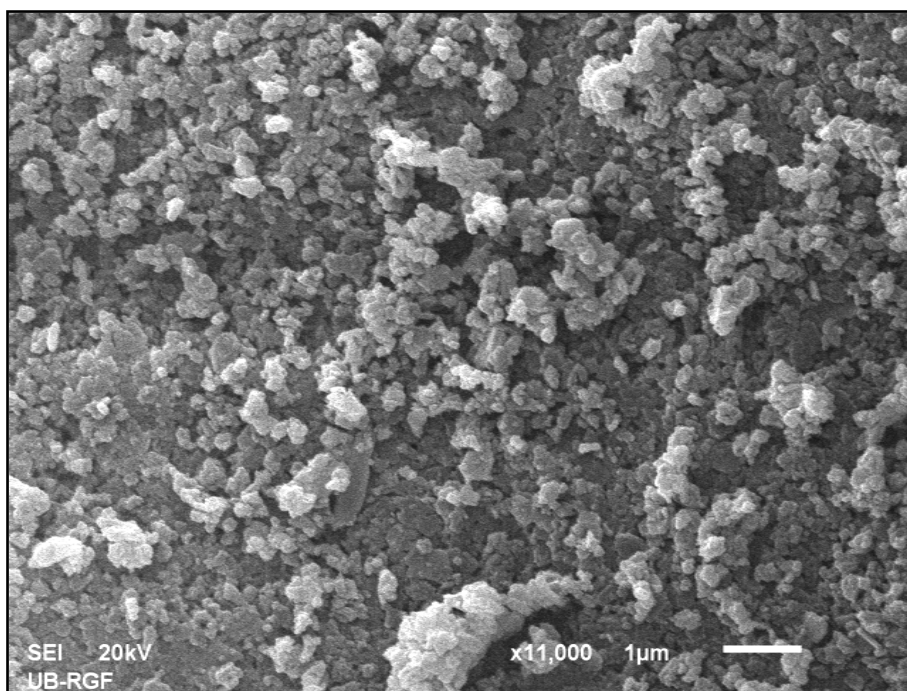
Ispitivanja primene CaLoSiL-a su pokazala da postignuto smanjenje poroznosti kamena i maltera do 5 %, ne utiče značajno na kapilarno upijanje vode i da se premošćavanjem mikro-pukotina, postiže ujednačeniji transport vode kroz materijal. Takođe je dokazano da se ravnomernom distribucijom nano-kreča u materijalu povećava pritiska čvrstoća, dok se akumulacijom u površinskom sloju povećava savojna čvrstoća (D'Armada and Hirst, 2012). Dubina prodiranja nano-kreča je zavisna od površinskog napona, viskoznosti i isparljivosti konsolidanta. Nano-kreč u etanolu penetrira dublje od nano-kreča u izopropil-alkoholu jer njegova manja molarna masa uslovljava sporije isparavanje. Formiranje beličaste skrame na površini kamena usled nagomilavanja nano-kreča na površini, može se izbeći na više načina: postepenim povećanjem koncentracije kroz više aplikacija; usporavanjem evaporacije konsolidanta prekrivanjem površine; uklanjanjem viška konsolidanta sa površine nakon aplikacije; naknadnim čišćenjem površine pomoću vodene pare (D'Armada and Hirst, 2012).

Ispitivanje difuzije nano-kreča u etanolu kod tri različita litotipa krečnjaka sličnih vrednosti poroznosti i upijanja vode, pokazalo je različit stepen brzine i dubine prodiranja konsolidanta. Difuzija konsolidanta kapilarnim upijanjem prati difuziju vode, s tim što je upijanje vode brže zbog trostruko većeg površinskog napona vode u odnosu na etanol. Rezultati ukazuju da distribucija veličine pora ima značajan uticaj na penetraciju konsolidanta (D'Armada and Hirst, 2012).

Temperatura i relativna vlažnost vazduha utiču na brzinu karbonizacije kao i na veličinu i vrstu polimorfnih modifikacija kalcijum-karbonata koje se formiraju. Brzina karbonizacije opada sa padom temperature, a na temperaturama ispod 4 °C nije moguća (D'Armada and Hirst, 2012). Pri nižoj RH vazduha (33-54%), nakon 28 dana, uglavnom nastaju portlandit i vaterit, dok na RH 75-90% nastaju amorfnii kalcijum-karbonat, monohidrokalцит, kalцит, aragonit i vaterit (López-Arce et al., 2010; 2011).

Sa porastom RH vazduha, povećava se i brzina karbonizacije, a na RH od 75%, pri kontrolisanom dotoku CO_2 , karbonizacija je potpuna nakon 10 dana (Baglioni et al., 2014). Osnovni problem primene nano-kreča u konsolidaciji kamena je mala dubina konsolidacije i neravnomerno

deponovanje nano-čestica, na površini ili direktno ispod površine kamena (Daniele et al., 2008; Daniele and Taglieri, 2010; Costa and Delgado Rodrigues, 2012).



Sl. 20. SEM mikrofotografija morfolologije i veličine čestica konsolidanta CaloSIL E25 primenjenog u ovom radu; izgled čestica deponovanih na staklenoj pločici nakon isparavanja rastvarača

Novija istraživanja, usmerena su na ispitivanje faktora koji utiču na dubinu deponovanja konsolidanta – načina aplikacije, brzine isparavanja konsolidanta, kao i hemijskih i mineraloških karakteristika supstrata. Ispitivanje penetracije nano-kreča u etanolu i njegovog deponovanja u Mاستrihtskom krečnjaku²² pokazalo je da konsolidant prodire celom dubinom uzorka (40 mm), bez akumulacije na površini u fazi apsorpcije (Borsoi et al., 2015). Time je opovrgnuta pretpostavka da, tokom apsorpcije konsolidanta, dolazi do razdvajanja faza nano-čestica i alkohola (Costa and Delgado Rodrigues, 2012). Istraživanje je pokazalo da do povratne migracije čestica dolazi tokom prva 24 h sušenja. Čestice heksagonalnog pločastog oblika veličine 30-100 nm, akumuliraju se u vidu klastera na dubini 0,5-1 mm ispod površine kamena, a prisutne su u značajnoj meri do 10 mm dubine. Nano-kreč je nehomogeno raspoređen na dubini 20-25 mm od površine isparavanja sa prosečnom veličinom čestica 150-300 nm. U zoni suprotnoj od površine isparavanja, konstatovano je prisustvo čestica nano-kreča u tragovima (Borsoi et al., 2015).

Ispitivanje veze između uzročnika raspadanja, teksturnih karakteristika supstrata i načina aplikacije konsolidanta, ukazalo je da je poznavanje intrinzičnih faktora (veličine i distribucije pora na površini i u dubini kamena) presudno za odabir načina aplikacije konsolidanta koji će omogućiti uspešnu konsolidaciju u datom slučaju (Zornoza-Indart et al, 2012).

10.1.2.3. Kalcijum-acetoacetat

U okviru FP7 projekta HEROMAT, čiji je jedan od ciljeva bio razvoj optimalnih formulacija konsolidanata za supstrate karbonatnog porekla, razvijen je konsolidant na bazi Ca-acetoacetata. Sinteza Ca-acetoacetata se vrši izmenom katjona između acetosirćetne kiseline i kalcijum-hidroksida, kalcijum-oksida, kalcijum-karbonata ili određenih kalcijumovih soli. Ca-acetoacetat može da bude rastvoren u vodi, etanolu, metanolu ili smeši metanola i etanola. Rastvor je potrebno čuvati na temperaturi oko 0 °C (Škrlep et al., 2014).

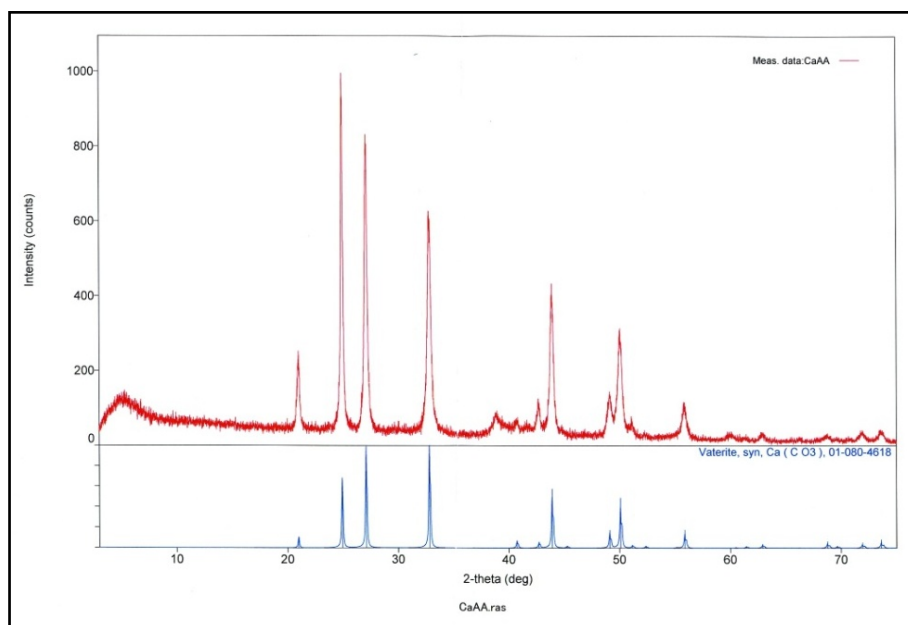
U reakciji kalcijum-acetoacetata sa vodom nastaju kalcijum-karbonat, ugljen-dioksid i aceton:

²² Tradicionalni belgijski građevinski kamen – krečnjak $\approx 95\%$ CaCO_3 , poroznost 45-50 %, unimodalna raspodela pora u opsegu 35-40 μm .



Ukoliko je rastvoren u alkoholu, reakcija se odvija uz prisustvo vlage iz vazduha. Brzina formiranja kalcijum-karbonata zavisi od temperature, pH, rastvarača i prisustva katalizatora, kao npr. amina, koji ubrzavaju raspadanje jona acetoacetata (Škrlep et al., 2014). Dekarboksilacijom Ca-acetoacetata prvo nastaje forma nestabilnog amornog CaCO_3 koja potom prelazi u formu vaterita (Ropret et al., 2016) što je i dokazano analizom XRD čvrstog taloga konsolidanta primenjenog u ovom radu (Sl. 21).

Prednost Ca-acetoacetata u odnosu na nano-kreč bi trebalo da se ogleda u lakšoj penetraciji u kamen jer je u pitanju rastvor, posebno u slučaju vodenog rastvora zbog većeg površinskog napona vode u odnosu na alkohole. Pored toga, vodeni rastvor sporije isparava, čime se teoretski omogućava deponovanje CaCO_3 dublje u kamenu. Mogućnost primene koncentrovanijih rastvora smanjuje broj aplikacija potrebnih da se u kamen unese dovoljna količina aktivne materije (Pondelak et al., 2017). Ispitivanje efektivnosti Ca-acetoacetata u vodenom rastvoru na fresko-malterima su pokazala da jača koncentracija korišćenog vodenog rastvora (56 g/l), kao i sporo isparavanje, daju pozitivne rezultate već nakon tri uzastopne aplikacije konsolidanta. Tri meseca nakon aplikacije, uočena je minimalna promena boje i povećanje mehaničke otpornost pri merenju ultrazvukom i metodom otpornosti prema bušenju (Pondelak et al., 2017). Iako su dosadašnja ispitivanja obećavajuća, potvrda efektivnosti ovog konsolidanta na različitim vrstama karbonatnog supstrata zahteva veći broj studija slučaja što je ujedno iniciralo i ispitivanje u okviru ovog rada.



Sl. 21. Difraktogram suvog taloga Ca-acetoacetata primenjenog u ovom radu; identifikovana mineralna faza je vaterit

10.1.3. Načini aplikacije konsolidanta

Način aplikacije konsolidanta zavisi od površine koju je potrebno tretirati, vrste konsolidanta, a donekle i od stepena oštećenosti kamena. Najčešće primenjivane tehnike aplikacije su nanošenje mlazom iz prskalice, iz šprica, natapanje četkom ili nakapavanje pipetom (Price, 2006). Površine se natapaju kontinuiranim kvašenjem, tehnikom „mokra na mokro“, uz konsektivno apliciranje konsolidanta dokle god kamen upija (preporuke proizvođača su da se prekine nanošenje tek kada površina ostane površinski mokra duže od jednog minuta). Da bi se unela dovoljna količina konsolidanta, proces je najčešće potrebno ponoviti nekoliko puta. Kod manje poroznog kamena, potrebno je da konsolidant duže vremena bude u kontaktu sa supstratom, pa je u tim slučajevima pogodno aplicirati ga pomoću komprese celulozne pulpe natopljene konsolidantom. Kontinuiran dotok konsolidanta je moguće obezbediti kapanjem iz cevčica za infuziju i strateškim raspoređivanjem kapajućih boca po površini. Aplikacije konsolidanta pod niskim pritiskom ili u vakuumu, pokazale su se suviše komplikovanim za širu upotrebu (Doehne and Price, 2010). Kako

bi se izbeglo formiranje filma na površini kamena, višak konsolidanta je preporučljivo ukloniti ispiranjem površine kamena rastvaračem koji je kompatibilan sa konsolidantom (Price, 2006).

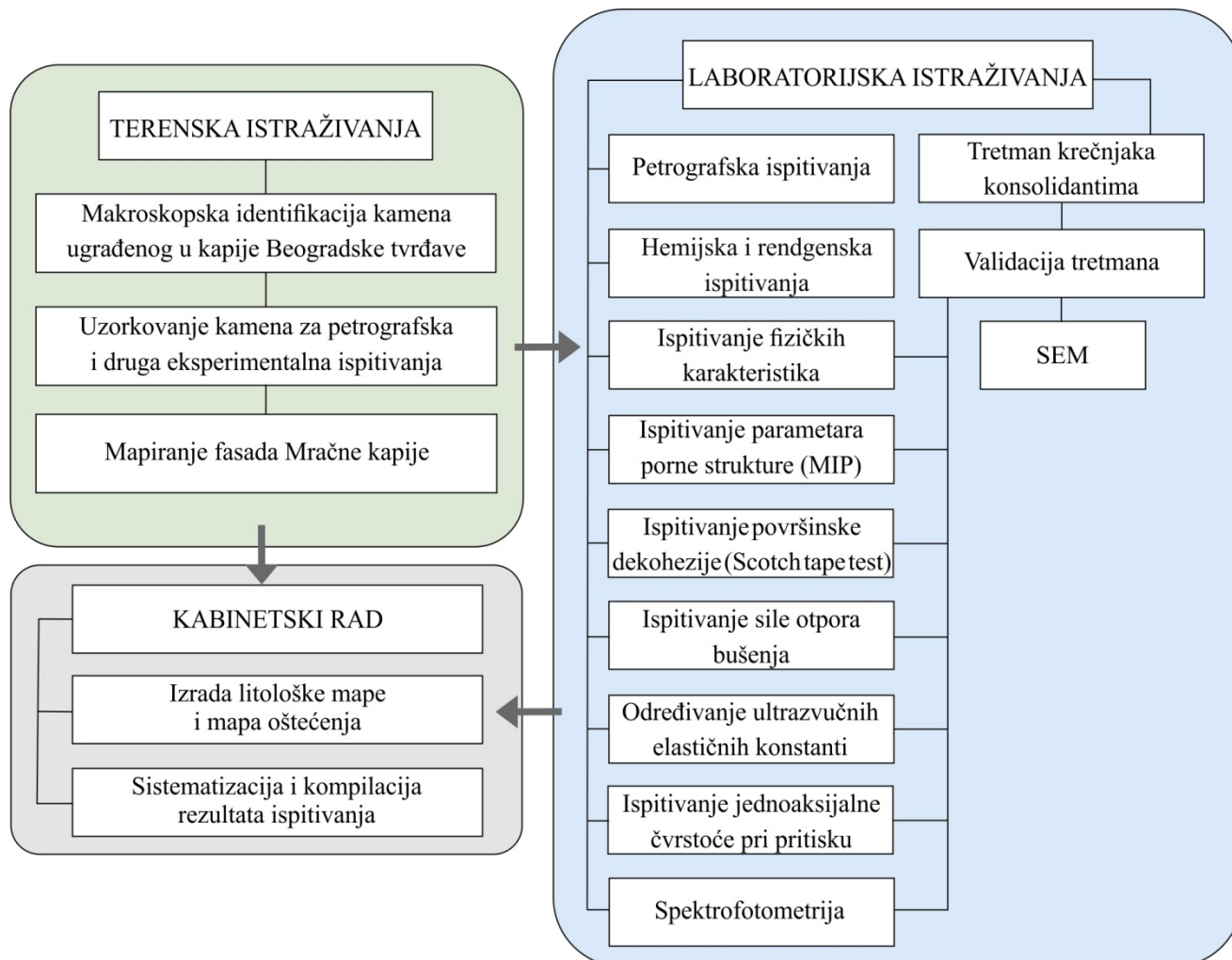
U konzervatorskoj praksi, proces očvršćavanja i deponovanja konsolidanta u kamenu se optimizuje primenom različitih radnji koje se kolokvijalno nazivaju „negovanje“ konsolidanta. To može biti prekrivanje površine ili postavljanje komprese sa slabije isparljivim rastvaračem ili vodom radi usporavanja evaporacije konsolidanta (Baglioni et al., 2014). Ove radnje bi trebalo da omoguće da konsolidant dublje penetrira i da se izbegne njegova akumulacija na površini kamena. Iako se ove radnje primenjuju u praksi, nema značajnijih studija kojima bi se potvrdila efektivnost i definisao protokol procesa „negovanja“.

10.1.4. Ocena efektivnosti konsolidanta

Da bi se ocenila uspešnost konsolidacije, ispituje se uticaj konsolidacije na transport vode/vlage kroz kamen, dilataciju kamena, promenu mehaničkih svojstava i promenu boje. Ispituje se dubina izvršene konsolidacije i ravnomernost stepena učvršćenja po dubini tretirane zone, mada još uvek ne postoji standardizovana procedura za evaluaciju efektivnosti konsolidacije. U lepezi adekvatnih metoda, autori formiraju procedure za prikupljanje potrebnih informacija/parametara pretežno se oslanjajući na metode koje su im dostupne (Tabasso and Simon, 2006; Doehne and Price, 2010). Najčešće korišćene metode za ispitivanje transporta vode/vlage su ispitivanje kapilarnog upijanja vode, otvorene poroznosti, distribucije veličine pora, površinskog napona i ispitivanje paropropusnosti (Karatasios et al., 2017). Uticaj konsolidanta na poboljšanje mehaničkih svojstava ispituje se merenjem pritiska i savojne čvrstoće i modula elastičnosti (Wheeler, 2005, Slížková and Frankeová, 2012, Ziegenbalg and Piaszczyński, 2012). Ravnomernost konsolidacije i dubina prodiranja konsolidanta najčešće se proveravaju metodom ultrazvuka i merenjem otpora pri bušenju (Tiano et al., 2000; Ferreira Pinto and Delgado Rodriguez, 2004). Deponovanje konsolidanta u porama kamena može se potvrditi optičkim metodama primenom različitih vrsta mikroskopa (polarizacioni ili skenirajući elektronski mikroskop) (Pinter et al. 2008; Ghaffari et al., 2012). Stepenu učvršćenja površine kamena se može proceniti Scotch Tape testom ili ispitivanjem površinske tvrdoće, dok se promena boje ispituje spektrofotometrijom (Drdácký et al, 2012; Pondelak et al., 2017). Usvajanjem harmonizovanih standarda ispitivanja u oblasti konzervacije kulturnog nasleđa olakšavaju se razmena informacija i poređenje rezultata istraživanja (Fassina, 2015).

11. METODOLOGIJA ISPITIVANJA I ANALITIČKIH POSTUPAKA

Identifikacija stanja karbonatnih stena ugrađenih u objekte Beogradske tvrđave, odredba petrografskih, hemijskih i fizičkih karakteristika, intenziteta i mehanizama fizičko-hemijske degradacije, te definisanje mogućnosti njihove konsolidacije, zahtevalo je primenu kompleksne metodologije ispitivanja koja je obuhvatala terenska istraživanja, laboratorijska ispitivanja i kabinetski rad (Sl. 22).



Sl. 22. Metodologija ispitivanja primenjena u doktorskoj disertaciji

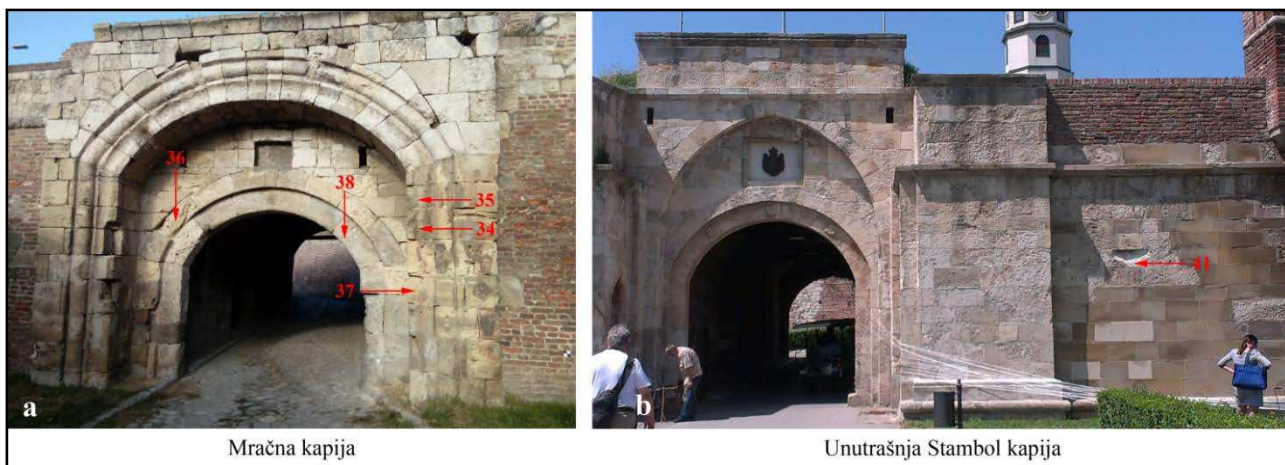
11.1. Terenska istraživanja

Terensko rekognosciranje kapija Beogradske tvrđave imalo je za cilj identifikaciju vrste stena ugrađenih u reprezentativne objekte iz različitih epoha gradnje: Despotova, Leopoldova, Kralj kapija, kapija Karla VI, unutrašnja Stambol kapija i Mračna kapija. Makroskopskom odredbom uz primenu Danhamove klasifikacije, prikupljeni su podaci o vrsti ugrađenih litotipova krečnjaka. Na osnovu sličnosti identifikovanih vrsta ugrađenog kamena u kapijama i njihovih formi vremenskog raspadanja, kao reprezentativni objekat za detaljnija terenska istraživanja i laboratorijska ispitivanja odabrana je Mračna kapija.

11.1.1. Uzorkovanje

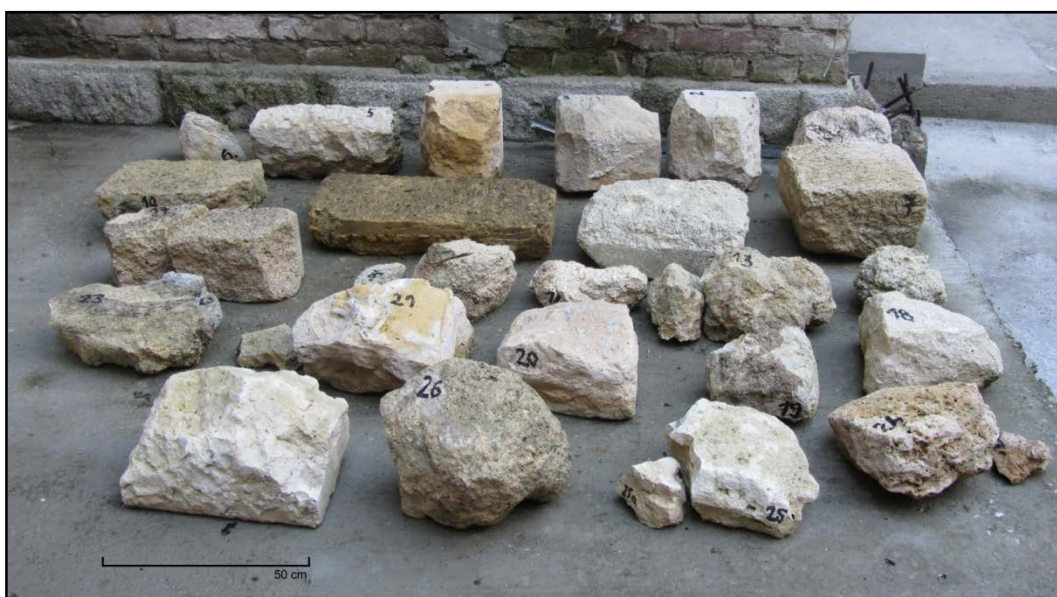
Istorijski i kulturni značaj spomenika Beogradske tvrđave uslovio je način i količine uzorkovanog materijala koje se značajno razlikuju od klasičnog geološkog uzorkovanja stena na terenu. Za potrebe ispitivanja petrografskih karakteristika krečnjaka ugrađenih u fasade kapija Beogradske tvrđave, uzorkovan je kamen sa fasada Mračne kapije i unutrašnje Stambol kapije, a potom

korelisan sa uzorcima (petrografskim preparatima) iz arhive ZZSKGB. Uzorci su uzeti iz degradiranih blokova – pet uzoraka sa fasade Mračne kapije i jedan uzorak sa fasade unutrašnje Stambol kapije, kod kojih je došlo do potpunog odvajanja kamenog materijala, u količini potrebnoj za izradu petrografskog preparata, hemijsku analizu i određivanje osnovnih fizičkih osobina kamena (Sl. 23).



Sl. 23. Lokacija mesta uzorkovanja na fasadama: a) Mračne kapije; b) unutrašnje Stambol kapije

Za potrebe eksperimentalnog rada – tretiranje krečnjaka različitim vrstama konsolidanata, bilo je neophodno uzimanje većih blokova kamena iz kojih će se dobijati opitna tela za tretmane i dalja laboratorijska ispitivanja. Kako u okvirima ovakvih tipova istraživanja gotovo nikada ne postoji mogućnost uzorkovanja kamenih blokova sa ispitivanog spomenika kulture, primenjuje se postulat – naći istu litološku vrstu stene, a rezultate ispitivanja ekstrapolirati na već ugrađeni kamen. Na Beogradskoj tvrđavi, koja se poslednjih decenija nalazi u fazi kontinuirane obnove, formirana je deponija kamenih blokova koji se koriste za potrebe restauracije. Poreklo blokova je dvojako: iz bedema tvrđave koji su pretrpeli faze restauracije ili sa arheoloških iskopavanja Beogradske tvrđave. Zahvaljujući ljubaznosti zaposlenih u ZZSKGB, blokovi kamena sa deponije stavljeni su na raspolaganje za potrebe ovog istraživanja. Prvobitno je izvršeno uzorkovanje ukupno 33 kamena bloka (Sl. 24), a nakon identifikacije njihovih petrografskih karakteristika, izvršena je analogija sa krečnjacima ugrađenim u fasade Mračne kapije i odabrano sedam blokova za formiranje opitnih tela za potrebe eksperimentalnih ispitivanja (Tabela 4).



Sl. 24. Blokovi kamena sa deponije Beogradske tvrđave uzorkovani za petrografsku analizu

Tabela 4. Laboratorijska ispitivanja sprovedena na uzorcima kamena

Br.	Lok.	Petr.	Hem.	XRD	Ispitivanje fizičkih karakteristika														MIP		STT		DRMS		S		UZ		R		Kons.		SEM	
					ρ_b		ρ_r		P_o		P_t		A_b		C		N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	G 1	G 2	N	T		
					N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T		
1-7	D	+																																
8	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
9-10	D	+																																
11	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
12-14	D	+																																
15	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
16-17	D	+																																
18	D	+																																
19-22	D	+																																
23	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
24-27	D	+																																
28-30	MK	+																																
31-33	D	+																																
34	MK	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
35	MK	+																																
36	MK	+																																
37	MK	+	+	+																														
38	MK	+																																
39	LK	+																																
40	KVI	+																																
41	USK	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
42	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
43	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
44	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
45	D	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
46	KK	+																																
47	KK	+																																
48	KK	+																																

Legenda

Lokacija: D – deponija; MK – Mračna kapija; LK – Leopoldova kapija; KVI – kapija Karla VI; USK – unutrašnja Stambol kapija; KK – Kralj kapija.

Petr. – petrografska ispitivanja Hem. – hemijska ispitivanja XRD – rendgenska ispitivanja	ρ_b – prividna zap. masa ρ_r – stvarna zap. masa P_o – otvorena poroznost P_t – ukupna poroznost A_b – upijanje vode pri atmosferskom pritisku N – netretiran uzorak T – tretiran uzorak	C – kapilarno upijanje vode MIP – živina porozimetrija STT – Scotch Tape Test DRMS – ispitivanje sile otpora bušenja S – spektrofotometrija UZ – određivanje brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti R – jednoaksijalna čvrstoća na pritisak	Kons. – konsolidacija G1 – grupa 1 G2 – grupa 2 SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija
---	--	---	---

11.1.2. Mapiranje kamenih blokova fasada Mračne kapije

Terenska istraživanja su obuhvatala klasifikaciju i registraciju litoloških tipova ugrađenog kamena, snimanje stanja, mapiranje formi raspadanja, utvrđivanje intenziteta i kategorija oštećenja sa krajnjim ciljem – izračunavanjem indeksa oštećenosti spoljašnjih fasada Mračne kapije. Mapiranje fasada Mračne kapije je sprovedeno od novembra 2013. do januara 2014. godine. Mapiranje je obuhvatilo samo dve spoljašnje fasade Mračne kapije, obzirom da je prolaz kapije dominantno izgrađen od opeke, uz prisustvo kamena samo u donjim zonama zaštićenim od atmosferskih uticaja i drugih faktora vremenskog raspadanja kamena.

Mapiranje litologije ugrađenih kamenih blokova izvršeno je makroskopskom opservacijom strukturnih karakteristika ugrađenih krečnjaka uz primenu Danhamove klasifikacije (Dunham 1962). Danhamova, u osnovi terenska klasifikacija, bazirana je na konceptu kontakta zrna i deli karbonate u dve osnovne grupe: krečnjake sa primarnim komponentama koje nisu međusobno organogeno vezane i krečnjake sa organogenom vezom između primarnih sastojaka. Dalja podpodela unutar prve grupe krečnjaka zasniva se na kriterijumu međusobnog kontakta zrna (Dunham, 1962; Embry and Klován, 1971). Ova klasifikacija je korišćena i tokom terenske makroskopske identifikacije stena ugrađenih u ostale kapije Beogradske tvrđave.

Stanje površina ugrađenih kamenih blokova na fasadama Mračne kapije započelo je definisanjem formi raspadanja primenom Ficnerove klasifikacione šeme formi raspadanja (Fitzner et al, 1995). Navedena klasifikaciona šema, zasnovana na fenomenološko-geometrijskim kriterijumima, primenjena je na ispitivani objekat uz adaptaciju uslovljenu veličinom ugrađenih kamenih blokova i arhitektonskom vrednosti spomenika, odnosno kategorizacijom kulturnog dobra (Fitzner and Heinrichs, 2002). Definisanje intenziteta raspadanja kamenih blokova ugrađenih u fasade Mračne kapije omogućilo je kvantitativnu procenu kategorija raspadanja kamena. Termini Ficnerove klasifikacione šeme formi raspadanja, usklađeni su sa terminologijom datom u ICOMOS-ovom Ilustrovanom leksikonu formi raspadanja kamena (Vergès-Belmin et al, 2008). Primenjena klasifikaciona šema, sa formama raspadanja utvrđenim na fasadama, definisanim intenzitetima, u korelaciji sa kategorijama oštećenja, prikazana je u tabeli 5. Forme raspadanja su grupisane prema hijerarhijskom nizu u četiri nivoa:

Nivo I – glavne grupe: gubitak kamenog materijala, dekoloracija / naslage-inkrustacije, odvajanje kamenog materijala i pukotine / deformacije)						
Nivo II – glavne forme raspadanja	Nivo III – individualne forme raspadanja	Nivo IV – intenzitet u korelaciji sa kategorijama oštećenja				
		1	2	3	4	5

U cilju kvantitativnog određivanja stepena oštećenosti fasada, definisano je šest kategorija oštećenja korelisanih sa prethodno utvrđenim pojedinačnim intenzitetima individualnih formi raspadanja:

0 bez oštećenja	1 veoma slaba oštećenja	2 slaba oštećenja	3 umerena oštećenja	4 jaka oštećenja	5 veoma jaka oštećenja
---------------------------	-----------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	----------------------------	----------------------------------

Tabela 5. Klasifikaciona šema formi raspadanja

Nivo I – grupa 1 – Gubitak kamenog materijala								
Nivo II – glavna forma	Nivo III – Individualne forme raspadanja		Nivo IV –Intenzitet					
Naziv	Naziv	Simbol	Klase intenziteta					
			Dubina (cm)					
Dubinsko raspadanje (W)	Dubinsko raspadanje usled odvajanja deblje kore/ljuske	sW	W1	W2	W3	W4	W5	
	Dubinsko raspadanje usled iverastog raspadanja	uW	< 0,2	0,2-0,5	0,5-1	1-5	> 5	
	Dubinsko raspadanje usled gubitka tanke površinske kore	cW	Kategorija oštećenja					
			1	2	3	4	5	

Reljefno raspadanje (R) Morfološke promene površine kamena usled parcijalnog ili selektivnog raspadanja	Zaobljavanje (ivica, uglova, čitave površine)	Ro	Dubina (cm)				
	Raspadanje usled gubitka kamenih komponenti	Rk					
	Alveolarno raspadanje	Ra	< 0,2	0,2-0,5	0,5-1	1-5	> 5
	Diferencijno raspadanje zavisno od teksture kamena	Rt	Kategorija oštećenja				
	Ispiranje komponenti kamena	Rh	1	2	3	4	5
Komadasto raspadanje (O) Gubitak kompaktnih delova kamena	Usled konstrukcionih faktora	bO	Zapremina (cm³)				
	Usled antropogenih faktora	aO	O1	O2	O3	O4	O5
			< 10	10-125	125-500	500-1000	> 1000
	Usled neprepoznatljivih uzroka	oO	Kategorija oštećenja				
			1	2	3	4	5
Nivo I – grupa 2 – Dekoloracija/Naslage - inkrustacije							
Nivo II – glavna forma	Nivo III – Individualne forme raspadanja		Nivo IV – Intenzitet				
Dekoloracija (D) Promena primarne površine kamena	Obojenje (hromatska promena boje)	Dc	Stepen promene boje				
			D1		D2		
			nizak		visok		
			Kategorija oštećenja				
1		2					
Zaprljanost (I) Naslage nečistoća na površini kamena	Zaprljanost česticama atmosfere	pl	Stepen pokrivenosti površine				
			I1		I2		I3
			nizak		srednji		visok
	Zaprljanost česticama vode	gl	<20 %		20-30 %		>50 %
			Kategorija oštećenja				
1		2		3			
Biološka kolonizacija (B) Kolonizacija nižim ili višim biljkama	Kolonizacija nižim biljkama	Bi	Stepen pokrivenosti površine				
			B1		B2		
	nizak		visok				
	Kolonizacija višim biljkama	Bh	Kategorija oštećenja				
2		3					
Kora (C) Čvrsto vezane naslage na površini kamena	Crne kore koje prate morfologiju kamena	dkC	Stepen pokrivenosti površine				
			C 1		C 2		
			< 50 %		> 50 %		
	Svetle kore koje prate morfologiju kamena	hkC	Kategorija oštećenja				
	1		2				
	Crne kore koje menjaju površinu	diC	Masa naslaga				
			C 1		C 2		
niska		visoka					
Svetle kore koje menjaju površinu	hiC	Kategorija oštećenja					
2		3					
Nivo I – grupa 3 – Odvajanje							
Nivo II – glavna forma	Nivo III – Individualne forme raspadanja		Nivo IV – Intenzitet				
Zrnasta dezintegracija (G) Odvajanje individualnih zrna	Zrnasta dezintegracija u pesak	Gs	Masa odvojenog materijala				
			Gs 1		Gs 2		Gs 3
			niska		srednje		visoka
			Kategorija oštećenja				
1		2		3			
Ljuspanje (F) Odvajanje malih tankih ljuški kamena paralelno površini kamena	Pojedinačne ljuške	eF	Masa odvojenog materijala				
			F1		F2		
			niska		visoka		
	Višestruko ljušpanje	mF	Kategorija oštećenja				
			2		3		

Ljuskanje (S) Odvajanje većih pločastih kamenih delova paralelno površini	Ljuskanje	S	Debljina ljuske (mm)			
			S1	S2	S3	S4
			< 2	2-5	5-10	> 10
			Kategorija oštećenja			
			1	2	3	4
Odvajanje kore sa materijalom kamena (K)	Odvajanje bilo kog tipa kore (tamne ili svetle)	dkK hkK diK hiK	Masa odvojenog materijala			
			K1	K2	K3	
			niska	srednja	visoka	
			Kategorija oštećenja			
			1	2	3	
Nivo I – grupa 4 – Pukotine / deformacije						
Nivo II – glavna forma		Nivo III – Individualne forme raspadanja		Nivo IV – Intenzitet		
Pukotine (L) Individualne pukotine ili sistemi prslina nastali usled prirodnih ili konstrukcionih uzroka	Pukotine nezavisne od strukture kamena	vL	Širina pukotina (mm)			
			L 1 - male		L 2 - velike	
			< 2		> 2	
			Kategorija oštećenja			
			2	3		

Stanje svakog kamenog bloka je dokumentovano fotografisanjem i mapiranjem formi raspadanja prema grupama, glavnim i individualnim formama raspadanja, intenzitetu i kategorijama oštećenja. Na arhitektonskim grafičkim podlogama fasada, prikazani su rezultati mapiranja, gde su šrafure korelisane sa glavnim formama raspadanja, dok su boje korelisane sa kategorijama oštećenja. Svi navedeni nivoi su korišćeni za morfološku deskripciju formi raspadanja prikazanu u specijalnom delu, dok je u grafičkom prikazivanju rezultata mapiranja, isključen nivo III zbog preglednosti formi raspadanja u izabranoj razmeri.

U cilju kvantitativne evaluacije stepena oštećenosti, izračunati su linearni (DI_{lin}) i progresivni indeks oštećenja (DI_{prog}) prema sledećim formulama:

$$DI_{lin} = \frac{B + (2 \cdot C) + (3 \cdot D) + (4 \cdot E) + (5 \cdot F)}{100} \quad (9)$$

$$DI_{prog} = \sqrt{\frac{B + (4 \cdot C) + (9 \cdot D) + (16 \cdot E) + (25 \cdot F)}{100}} \quad (10)$$

gde su:

B - % površine kamena kategorije 1, veoma slaba oštećenja
C - % površine kamena kategorije 2, slaba oštećenja
D - % površine kamena kategorije 3, umerena oštećenja
E - % površine kamena kategorije 4, jaka oštećenja
F - % površine kamena kategorije 5, veoma jaka oštećenja

Rezultati mapiranja formi vremenskog propadanja su korelisani sa rezultatima postojeće dokumentacije iz 2007. godine (Matović, 2007a). Korelacija je vršena poređenjem dokumentovanog stanja kamena u 2007. godini i direktnim pregledom *in situ*, a takođe i fotografisanjem svakog bloka kamena i upoređivanjem sa fotodokumentacijom. Promene u finalnim kategorijama oštećenosti su zabeležene i mapirane, a numeričko kvantifikovanje progresije raspadanja je izračunato na osnovu indeksa oštećenja.

11.2. Laboratorijska ispitivanja

11.2.3. Optička ispitivanja petrografskih karakteristika

Definisanje petrografskog sastava kamenih blokova ugrađenih u fasade Mračne kapije, obuhvatalo je makroskopsku opservaciju blokova na terenu (ukupno 283 bloka) i mineraloško-petrografsku analizu uzoraka krečnjaka sa kapija Beogradske tvrđave i odabranih blokova sa deponije.

Ispitivanja su sprovedena u Laboratoriji za petrologiju Departmana za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju – Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Mineraloško-petrografska analiza je obuhvatila optička ispitivanja petrografskih preparata na polarizacionom mikroskopu za propuštenu svetlost tipa Leica DMLSP koji je povezan sa digitalnom kamerom Leica DFC 290HD. Ukupno je analizirano osam uzoraka krečnjaka ugrađenih u fasade Mračne kapije, četiri uzorka sa fasade Kralj Kapije i po jedan uzorak sa Leopoldove kapije i unutrašnje Stambol kapije. Takođe je izvršena petrografska analiza 33 odabrana uzorka krečnjaka sa deponije Beogradske tvrđave (Sl. 24), a na osnovu dobijenih rezultata selektovan je kamen za eksperimentalna ispitivanja mogućnosti konsolidacije (Tabela 4). Petrografskim ispitivanjima je definisan mineralni sastav stene, strukturne karakteristike i poroznost u meri koju dozvoljava dvodimenzionalna optička analiza. Na bazi dobijenih rezultata, izvršena je strukturna/genetska klasifikacija tipa krečnjaka primenom Folkove klasifikacione šeme (Folk, 1959). Folkova klasifikacija zasnovana je na izdvajanju tri osnovne, genetski i strukturno različite grupe krečnjaka – alohemijske, ortohemijske i biolite; alohemijski krečnjaci sadrže aloheme, karbonatni materijal hemijski ili biohemijski nastao unutar basena i koji je u njemu pretrpeo određeni transport; ortohemijski krečnjaci su nastali taloženjem unutar basena, a karbonatni materijal nije pretrpeo transport ili je on bio minimalan; bioliti su autohtoni sprudni krečnjaci izgrađeni od organizama sprudotvoraca očvrslili na mestu (Folk, 1959).

11.2.4. Hemijska ispitivanja

Sadržaj oksida Ca^{2+} i Mg^{2+} (% učešća CaCO_3 i MgCO_3) kao i sadržaj organske materije u ispitivanim sedimentnim stenama su determinisani u cilju precizne klasifikacije ispitivanih karbonatnih stena. Primenjena je metoda kompleksometrije kao pouzdana i pogodna metoda za određivanje sadržaja glavnih oksida u karbonatnim stenama.

11.2.4.1. Određivanje sadržaja CaO i MgO kompleksometrijski

Hemijska ispitivanja sadržaja CaO i MgO izvršena su kompleksometrijski, upotrebom 1 M kompleksona EDTA (etilen-diamino-tetrasirćetna kiselina), a izdvajanje karbonatne faze – upotrebom HCl 1:3. Za ispitivanje je korišćeno 0,5 g ispitnog uzorka (ukoliko proba pokazuje burnu reakciju sa HCl) ili 1 g (ukoliko proba ne pokazuje reakciju). Na osnovu dobijenih sadržaja oksida Ca i Mg, preračunati su sadržaji CaCO_3 i MgCO_3 i izvršena je determinacija vrste stene.

11.2.4.2. Određivanje sadržaja organske materije

Organska materija predstavlja važnu komponentu sedimentnih stena, u kojima se obično javlja u minimalnim količinama, pa je tačno određivanje njene ukupne količine veoma teško. Sadržaj organske materije je određen grubom metodom – kolorimetrijski, titracijom rastvora sa KMnO_4 (1N), uz dodavanje oksalne kiseline.

11.2.5. Rendgenska ispitivanja

Rendgenskim ispitivanjima su podvrgnuti odabrani uzorci stena, gde je kompleksometrijski identifikovan povišen sadržaj MgO (uzorci 34 i 37) i čvrsta faza konsolidanata nano-kreča i Ca-acetoacetata (dobijena evaporacijom rastvarača).

Determinacija faznog sastava konsolidanata i netretiranih uzoraka krečnjaka vršena je rendgenskom analizom praha primenom Philips PW- 1710 difraktometra. Uzorci su analizirani u opsegu snimanja od 50° do $750^\circ 2\theta$ korišćenjem zračenja dobijenog sa bakarne antikatode $\text{CuK}\alpha$ ($1,54178 \text{ \AA}$). Jačina struje iznosila je 30 mA, a napon 40 kV. Snimanje je vršeno pri koraku od $0,02^\circ 2\theta$ ($2,45^\circ/\text{min}$) i vremenskom zadržavanju od 0,5 s. Rendgenskom analizom praha mogu se identifikovati samo faze koje se u ispitivanom materijalu javljaju u količinama većim od 2 %. Analize su urađene u Laboratoriji za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

11.2.6. Ispitivanje fizičkih karakteristika

Ispitivanje fizičkih karakteristika kamena (prividne i stvarne zapreminske mase, otvorene i ukupne poroznosti, upijanja i kapilarne apsorpcije vode) rađena su u skladu sa standardizovanim metodama uz korekciju broja opitnih tela zbog ograničenosti uzorkovanog materijala. Od uzoraka krečnjaka namenjenih za eksperimentalna ispitivanja, formirana su opitna tela oblika kocke, dimenzija 50 ± 5 mm, dok su od uzoraka sa fasada Mračne i unutrašnje Stambol kapije, formirana opitna tela dimenzija $60 \times 35 \times 45 \pm 5$ mm. Na istim opitnim telima su izvršeni tretmani konsolidacije, a zatim i validacija tretmana.

11.2.6.1. Određivanje prividne i stvarne zapreminske mase kamena, otvorene i ukupne poroznosti - SRPS EN 1936:2006

Određivanje **prividne zapreminske mase**, izvršeno je na po četiri opitna tela svakog uzorka kamena. Nakon sušenja do konstantne mase i merenja početne mase (M_d), opitna tela su potopljena u vodu i nakon 48 sati zasićenja, merena je masa uzorka potopljenog u vodi (M_h) i površinski suvog uzorka (M_s).

Prividna zapreminska masa je izračunata prema sledećoj formuli:

$$\rho_b = \rho_{rh} \cdot \left(\frac{M_d}{M_s - M_h} \right) \quad (11)$$

gde je ρ_b – prividna zapreminska masa uzorka (Mg/m^3); ρ_{rh} – stvarna zapreminska masa vode (Mg/m^3); M_d – masa uzorka osušenog do konstantne mase (g); M_s – masa vodom zasićenog, površinski suvog uzorka (g); M_h – masa uzorka potopljenog u vodu (g).

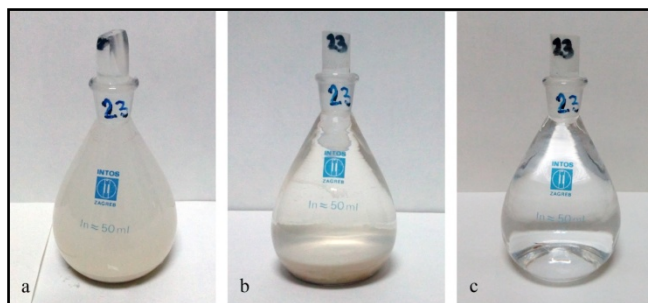
Za određivanje **stvarne zapreminske mase**, od svakog uzorka kamena je izdvojena potrebna količina za dobijanje oko 30 g spraćenog uzorka. Nakon spraćivanja, uzorci su prosejani na situ 0,063 mm, a material koji je prošao ispod sita, predstavljao je uzorak za ispitivanje. Ispitivanje je vršeno na tri opitna tela svakog uzorka.

Određivanje stvarne zapreminske mase obuhvatalo je sledeći postupak: u piknometar sa destilovanom vodom, do polovine zapremine, dodato je 10 g spraćenog uzorka (Sl. 25a). Laganim ručnim mućkanjem piknometra, a potom 30 minutnim tretmanom u ultrazvučnom kupatilu, odstranjeni su mehurići vazduha. Nakon 24 časa mirovanja, piknometar je dopunjen destilovanom vodom do vrha i izmerena je masa M_1 (Sl. 25b). Nakon merenja, piknometar je ispražnjen, ispran, napunjen destilovanom vodom do vrha i ponovo izmeren (M_2) (Sl. 25c). Ispitivanje je vršeno na temperaturi od 20 ± 5 °C.

Stvarna zapreminska masa je izračunata prema sledećoj formuli:

$$\rho_r = \rho_{rh} \cdot \left(\frac{M_e}{M_2 + M_e - M_1} \right) \quad (12)$$

gde je ρ_r – stvarna zapreminska masa uzorka (Mg/m^3); ρ_{rh} – stvarna zapreminska masa vode (Mg/m^3); M_e – masa uzorka (g); M_1 – masa piknometra ispunjenog disperzijom (g); M_2 – masa piknometra ispunjenog destilovanom vodom (g).



Sl. 25. Faze ispitivanja stvarne zapreminske mase: a) piknometar ispunjen disperzijom; b) piknometar ispunjen disperzijom nakon 24 h mirovanja; c) piknometar ispunjen destilovanom vodom

Određivanje ukupne i otvorene poroznosti

Ukupna poroznost kamena je izračunata prema sledećoj formuli:

$$P_t = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_r}\right) \quad (13)$$

gde je P_t – ukupna poroznost kamena (%); ρ_b – prividna zapreminska masa uzorka (Mg/m^3); ρ_r – stvarna zapreminska masa uzorka (Mg/m^3).

U proučavanju procesa raspadanja i oceni efektivnosti konsolidacije kamena, veoma značajno fizičko svojstvo kamena jeste otvorena poroznost koja predstavlja odnos zapremine otvorenih pora koje međusobno komuniciraju u odnosu na ukupnu zapreminu kamena.

Otvorena poroznost kamena je izračunata prema sledećoj formuli, a na bazi masa opitnih tela merenih prilikom određivanja prividne zapreminske mase kamena:

$$P_o = 100 \cdot \left(\frac{M_s - M_d}{M_s - M_h}\right) \quad (14)$$

gde je P_o – otvorena poroznost kamena (%); M_s – masa vodom zasićenog uzorka (g); M_d – masa suvog uzorka (g); M_h – masa uzorka potopljenog u vodu (g).

11.2.6.2. Određivanje parametara porne strukture živinim porozimetrom (MIP)

Metodom živine porozimetrije određeni su sledeći parametri porne strukture krečnjaka: otvorena poroznost (P_o), ukupna površina pora (PP), srednji prečnik pora (D), distribucija veličine pora, kritični (D_c) i ulazni prečnik pora (D_u). Metoda živine porozimetrije (MIP) sprovedena je na uređaju Autopore 9500 (Micromeritics, SAD), sa maksimalnim primenjenim radnim pritiskom utiskivanja žive od 228 MPa u opsegu veličine prečnika pora od 150 do 0,005 μm . Merenje je izvršeno u Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Usled ograničenih mogućnosti obima istraživanja, ispitivanje je sprovedeno samo na četiri uzorka pre i nakon konsolidacije, ali na uzorcima 34 i 41 ispitivanje je izvršeno samo nakon konsolidacije nano-krečom i Ca-acetoacetatom, dok je na uzorcima 42 i 8 ispitivanje izvršeno nakon tretmana sa sva četiri konsolidanta (Tabela 4). Uzorci za ispitivanje su bili veličine ~ 10 g. Od konsolidovanih uzoraka za ispitivanje je uzet deo na koji je direktno primenjen konsolidant tj. prvih 10 mm tretirane površine, kao deo u kome je najviše deponovan konsolidant.

U cilju postizanja šireg uvida u karakteristike porne strukture ugrađenih krečnjaka, prikazani su i literaturni podaci dobijeni istom tehnikom na uzorcima dobijenim kernovanjem kamenih blokova fasade Mračne kapije, označeni simbolima Bk1-Bk7. Na svakom uzorku su izvršena po dva merenja (a i b), sa površine i sredine kerna (Neumann, 2008).

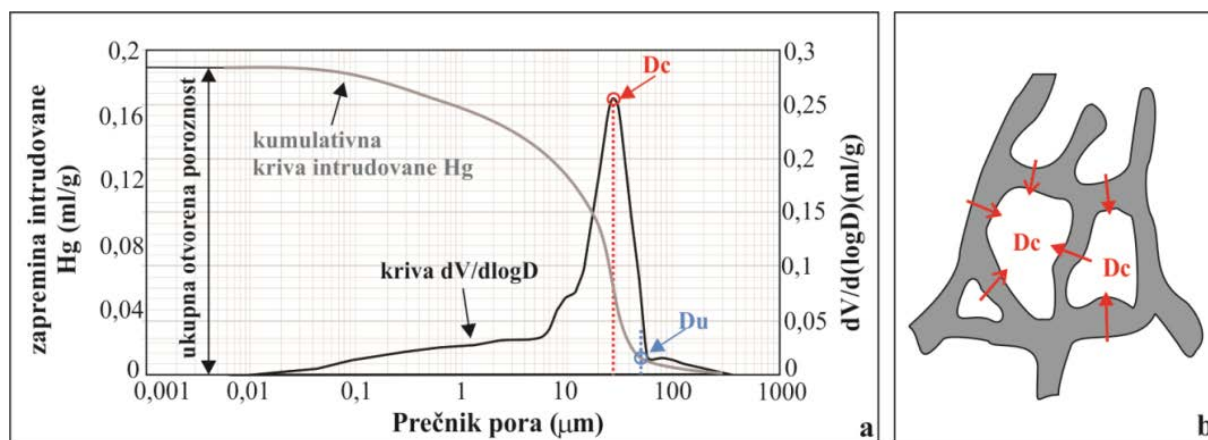
MIP tehnika je metoda zasnovana na postavljanju uzorka kamena poznate mase u komoru porozimetra ispunjenu živom poznate zapremine. Kontrolisanim povećanjem pritiska vrši se injektiranje žive u pornu strukturu kamena. Praćenje promene zapremine utisnute žive, pri svakoj promeni pritiska, omogućava empirijsko izračunavanje prečnika pora prisutnih u kamenu na bazi zakonitosti da je zapremina nereaktivnog („nekvašljivog“) fluida, kakva je živa, utisnutog na određenom pritisku obrnuto proporcionalna prečniku pora (Chen, 2013). Determinacija prečnika pora se bazira na Vošburnovoj jednačini koja je proizvod Poasonovog zakona i Jang-Laplasove jednačine za kapilarnost (jednačina 15):

$$D = -\frac{4 \cdot \xi_{Hg} \cdot \cos \theta}{p} \quad (15)$$

gde je D – prečnik pora (μm), ξ_{Hg} – površinski napon žive ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), θ – ugao kvašenja žive i ispitivanog materijala ($^\circ$) i p – primenjeni pritisak (Pa).

Podaci dobijeni merenjem zapremine utisnute žive u ispitivane uzorke omogućili su empirijsko izračunavanje numeričkih parametara porne strukture krečnjaka i grafički prikaz rezultata dijagramom kumulativne krive zapremine intrudovane žive i dijagramom krive diferencijalne logaritamske zapremine u funkciji prečnika pora (Sl. 26). Na osnovu podataka dobijenih merenjem, izračunati su gore navedeni parametri porne strukture.

Otvorena poroznost (P_o) je determinisana ukupnom zapreminom intrudovane žive u porni prostor kamena umnožene zapreminskom masom kamena. Ukupna intrudovana zapremina Hg pri najvećem pritisku je istovremeno ekvivalentna najmanjem prečniku pore u uzorku (Sun and Hou, 2020). Grafički je prikazana dijagramom odnosa kumulativne zapremine intrudovane Hg u funkciji prečnika pora (Sl. 26a). Tipična kumulativna kriva za unimodalnu distribuciju veličine pora je bliska S obliku. Kriva reflektuje zapreminu intrudovane Hg u funkciji pritiska utiskivanja. U prvoj fazi povećanja pritiska, prodiranje Hg je vezano za ispunjavanje najkrupnijih pora u uzorku. Tačka savijanja i početak brzo rastućeg dela krive predstavlja prag prodora Hg u uzorak (Katz and Thompson, 1986; El-Dieb and Hooton, 1994; Nokken and Hooton, 2008; Nishiyama and Yokoyama, 2014). Kriva kumulativne intruzije zapremine Hg omogućava izračunavanje ukupne (dostupne) površine pora (PP) kao mere intersticijske površine pora i šupljina po jedinici mase uzorka (Rouquerol et al., 1994). Svojsvo je od izuzetnog značaja kao indikator permeabilnosti i sposobnosti apsorpcije vode na zidove pora (Dullien, 1991). Stena sa velikom otvorenom poroznošću i visokim sadržajem velikih pora i šupljina ima niske vrednosti PP i obrnuto. Veličina i raspodela pora je izražena empirijski izračunatim vrednostima srednjeg prečnika pora (D), kritičnom veličinom pora (D_c), ulaznim prečnikom pora (D_u) i distribucijom veličine pora. Dijagram krive logaritamske diferencijalne zapremine pora ($dV/d(\log D)$) omogućava određivanje kritične veličine pora - D_c . Vrednost D_c odgovara najvišem piku krive logaritamske diferencijalne zapremine pora (Sl. 26) (Aligizaki, 2006; Ma, 2014) ili tački najvišeg nagiba kumulativne krive (Cook and Hover, 1999; Yilmaz et al., 2011). To je najčešći prečnik pora koji omogućava maksimalni protok fluida kroz sistem pora kamena, pa se često naziva i indeksom povezanosti porne strukture. U pitanju je veličina pornih kanala i pora kroz koju Hg može u potpunosti da penetrira u interkonektovani porni sistem (Sl. 26a, b). Kritična veličina pora je korelativna sa drugim hidrofizičkim svojstvima kamena tj. reflektuje permeabilnost stene i difuziju fluida kroz porni sistem kamena (Hu and Stroven, 2005; Yang, 2006), pa stoga ima veliki značaj u određivanju fizičke strukture kamena. Prečnik ulaznih pora – D_u je maksimalna veličina pora na kojoj dolazi do naglog ulaska i kretanja Hg kroz porni sistem kamena, tj. ispod ovog prečnika se uočava značajno povećanje zapremine intrudovane Hg (Sl. 26a) (De Kock et al., 2017). Kvantitativna vrednost ovog parametra je determinisana tačkom preseka tangenti kumulativne krive koje fituju prvu i drugu fazu intruzije Hg, a prema metodologiji predloženoj od strane Liu and Winslow (1995).



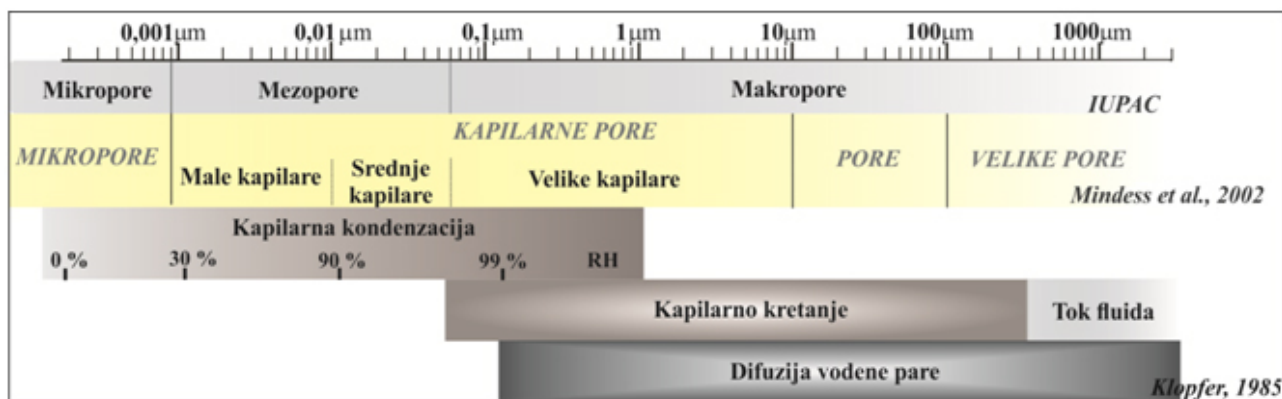
Sl. 26. Šematski prikaz parametara poroznosti; a) grafički prikaz kumulativne krive intrudovane Hg i logaritamske diferencijalne krive zapremine pora u funkciji prečnika pora sa položajem vrednosti D_c i D_u (modifikovano Ma et al., 2013); b) šematski prikaz kritičnog prečnika porne strukture (Aligizaki, 2006)

Određivanje veličine kritičnog prečnika pora i prečnika ulaznih pora omogućilo je određivanje zapreminskog učešća familija pora sa prečnicima većim od navedenih. Izračunate frakcije pora su označene sa S_c - zapreminsko učešće familije pora sa prečnicima većim od kritičnog prečnika, odnosno S_u - zapreminsko učešće familije pora sa prečnicima većim od prečnika ulaznih pora.

Distribucija veličine pora je determinisana na osnovu zapremine intrudovane Hg na svakom primenjenom pritisku i predstavlja kvantitativan odnos pora svih detektovanih veličina. Klase veličine pora i njihova zastupljenost prikazane su histogramima, kao i krivom diferencijalne logaritamske zapremine intrudovane žive u funkciji prečnika pora ($dC/d(\log D)$) (Sl. 26a).

S obzirom da još uvek ne postoji jedinstveno usvojena klasifikacija veličine pora i njihova terminologija, za potrebe i ciljeve ovoga rada, primenjena je u osnovi IUPAC klasifikacija, dopunjena detaljnijom podelom u delu kapilarnih pora predloženom od strane Mindess et al. (2002) (Sl. 27) (Aligizaki, 2006).

Osnova odabrane klasifikacije veličine pora je bazirana na ponašanju vode/pare u kamenu kao ključnom faktoru njegovog raspadanja. Pore prečnika < 50 nm mogu da sadrže apsorbovanu vodu bez obzira na RH, odnosno ove pore su ispunjene kapilarnom kondenzacijom i pri niskim RH vazduha. Pore veličine $0,05-100 \mu\text{m}$ su pod dejstvom kapilarnih sila ispunjene vodom pri visokim vrednostima RH vazduha, odnosno mogu da sadrže apsorbovanu vodu u zavisnosti od RH vazduha. Pore prečnika $> 100 \mu\text{m}$ ne mogu da sadrže apsorbovanu vodu i mogu biti zasićene vodom samo pod pritiskom (Ondrašik and Kopecký, 2014).



Sl. 27. Klasifikacija pora prema veličini u relaciji sa ponašanjem fluida

11.2.6.3. Određivanje upijanja vode kamena pri atmosferskom pritisku – metoda imerzije - SRPS EN 13755:2009

Upijanje vode pod atmosferskim pritiskom je parametar koji definiše kretanje vode kroz poru strukturu kamena u zasićenom stanju.

Opitna tela su osušena do konstantne mase (M_d) i smeštena u posudu tako da svaki bude udaljen najmanje 15 mm od susednog uzorka. Potapanje uzoraka u vodu je izvedeno u više faza: voda je najpre dodata u posudu do polovine visine uzoraka (t_0), nakon 60 minuta do $\frac{3}{4}$ visine uzoraka, a posle još 60 minuta dodata je u količini da uzorci budu potpuno potopljeni u vodi. Nakon 96 h uzorci su vađeni i merena je masa (M_s).

Upijanje vode kamena pri atmosferskom pritisku je izračunato kao srednja vrednost merenja na četiri opitna tela prema sledećoj formuli:

$$A_b = 100 \cdot \left(\frac{M_s - M_d}{M_d} \right) [\%] \quad (16)$$

gde je A_b – upijanje vode kamena pri atmosferskom pritisku (%); M_s – masa vodom zasićenog uzorka (g); M_d – masa suvog uzorka (g).

11.2.6.4. Određivanje kapilarnog upijanja vode kamena - SRPS EN 1925:2009

Kapilarni tok je najčešći mehanizam kretanja vode kroz kamen, a u njegovom kontaktu sa atmosferom ili tлом. Kapilarno upijanje vode se kvantitativno izražava koeficijentom kapilarne apsorpcije vode (C), koji predstavlja variranje mase apsorbovane vode po jedinici površine u kvadratnom korenu vremena.

Metoda ispitivanja obuhvata sledeće faze ispitivanja: od svakog uzorka kamena izdvojena su tri opitna tela oblika kocke. Nakon izračunate površine osnove koja dolazi u kontakt sa vodom, izvršeno je sušenje uzoraka do konstantne mase (m_d). Kod uzoraka kod kojih je bila izražena anizotropija usled prisutne tanke slojevitosti, merenje kapilarnog upijanja vode je vršeno u dva pravca, paralelno (uzorak br. 43) i upravno (uzorak br. 45) na anizotropiju opitnog tela. Opitna tela su postavljena u posudu na oslonce kako bi osnova opitnog tela bila uronjena u vodu do visine od 3 ± 1 mm, a istovremeno i maksimalno slobodna za upijanje vode (Sl. 28).



Sl. 28. Uzorci kamena tokom ispitivanja kapilarnog upijanja vode.

Promena mase opitnih tela je merena u vremenskim intervalima od 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 480 i 1440 minuta što je vremenski interval za porozne stene propisan standardom.

U slučaju kada se odnos masa upijene vode po jedinici površini i funkciji vremena za prvih pet merenja mogao izraziti linearnom funkcijom sa koeficijentom korelacije $R > 0.90$, koeficijent kapilarnog upijanja vode (C) je izračunat prema sledećoj formuli:

$$C = \frac{m_i - m_d}{A \cdot \sqrt{t_i}} \quad (17)$$

dok je količina vode apsorbovana kapilarnim upijanjem nakon 24 h, izračunata prema formuli:

$$W_C = \frac{m_{24} - m_d}{A} \quad (18)$$

gde je m_d – masa suvog uzorka (g); m_i – uzastopne mase uzoraka tokom testiranja (g); m_{24} – masa uzorka u intervalu 24 h (g); A – površina strane uzorka uronjenog u vodu (m^2); t_i – vreme proteklo od početka testa do momenta merenja uzastopnih masa m_i (s); C – koeficijent kapilarnog upijanja vode ($g/m^2 \cdot t^{0.5}$); W_C – količina apsorbovane vode u intervalu 24 h (g/m^2).

U slučaju kada nije zadovoljen uslov da prvih pet merenja fituju linearnu funkciju, koeficijent kapilarnog upijanja je izračunat primenom sledeće formule:

$$C = a \cdot b \quad (19)$$

gde je a – maksimalna masa upijene vode po jedinici površine (g/m^2); b – koeficijent dužine prodiranja vode recipročan kvadratnom korenu vremena.

Rezultati su prikazani i grafički – dijagramima odnosa mase upijene vode po jedinici površine u funkciji kvadratnog korena vremena. U većini slučajeva, kriva kapilarnog upijanja pokazuje dve do tri zone režima apsorpcije. Prva zona definiše kapilarnu apsorpciju. U ovoj zoni, kriva kapilarnog upijanja ima uzlazni tok, a linearnost krive ukazuje na homogenost mreže pora. Nagib krive tokom kapilarne apsorpcije definiše koeficijent kapilarnog upijanja vode i ukazuje na kinetiku kapilarnog upijanja. Druga (prelazna zona), odnosi se na interval u kome front kapilarnog upijanja dostiže punu visinu, ali još uvek nisu sve pore zasićene. Fenomen je vezan za teksturna svojstva kamena i međusobnu povezanost pora. Kamen nastavlja da upija vodu, te se masa apsorbovane vode i dalje postepeno povećava do prelaska u stacionarni režim upijanja koji se manifestuje horizontalnim tokom krive. Prelazak krive u horizontalan tok označava početak treće zone, gde povezanost pora

može biti ocenjena sa gledišta postizanja kompletnog vodozasićenja uzorka. Tokom vremenske faze treće zone, upijanje vode se nastavlja veoma sporo, tj. odgovara procesu ispunjavanja pora u kojima je ostao zarobljen vazduh rastvaranjem i difuzijom (Beck et al., 2003).

Ispitivanje kapilarnog upijanja vode je vršeno na istim opitnim telima pre i nakon konsolidacije. Ispitivanje nakon konsolidacije alkoksisilanima je vršeno nakon godinu dana od tretmana uzoraka, kako prolazni efekat hidrofobnosti tokom procesa polimerizacije (Wheeler, 2005; Horie, 2010) ne bi uticao na rezultat.

11.2.7. Ispitivanje površinske dekohezije kamena – Scotch type test (STT)

Scotch type test je jednostavna, neinvazivna metoda za kvantifikovanje stepena dekohezije kamena i ocenu efikasnosti površinske konsolidacije. Sprovodi se uzorkovanjem dekoherentnog materijala pomoću lepljive trake. Test se bazira na ASTM-ovim standardima: D 3359-08 (*Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test* - za ispitivanje prionljivosti premaza na supstratima od metala) i D 4214-07 (*Standard Test Methods for Evaluating the Degree of Chalking of Exterior Paint Films*), a modifikacija metode je izvršena u cilju primenljivosti ispitivanja na kamenu (Drdácký et al, 2012). Na validnost rezultata dobijenih primenom ove relativno osetljive metode ispitivanja utiču brojni faktori kao što su jačina lepka i fleksibilnost lepljive trake, tekstura i stepen vlažnosti ispitivane površine, ambijentalna T i RH, kao i ugao i brzina kojom se povlači test traka, tj. iskustvo operatera. Bez obzira na prisustvo pomenutih varijabli, dosledno sprovođenje procedure od strane jednog operatera, obezbeđuje pouzdanost i komparativnost rezultata, te je test prihvaćen kao relevantan za korišćenje na spomenicima kulture (Drdácký et al, 2012).

Za ispitivanje su korišćene test trake (širine 20 i dužine 60 mm) dobijene sečenjem duplo lepljive trake (marke Scley 770), širine 50 mm koja je jednom stranom zalepljena na list papira. Svaka test traka je smeštena u zip kesu i merena sa tačnošću od 0,0001 g (Sl. 29).



Sl. 29. Postupak ispitivanja: a) postavljanje test-trake; b) prisanjanje uz površinu gumicom za brisanje; c) uklanjanja test-trake sa dekoherentnim materijalom

Postupak ispitivanja se sastoji od nekoliko faza: 1) test traka, sa koje je uklonjen zaštitni papir sa lepljive površine, pričvrsti se na obeleženo merno mesto na površini kamena; 2) traka se pažljivo trlja gumicom za brisanje koja je presvučena celofanom, u cilju uklanjanja mehurića vazduha i postizanja maksimalne prionljivosti za površinu kamena; 3) nakon postizanja adhezije, test traka se uklanja sa površine kamena, ravnomernim potezom povlačenja slobodnog kraja trake od približno 10 mm/s i pod uglom od 90° (Sl. 30); 4) na traku se vraća zaštitni papir, pakuje u zip kesu i meri masa sa tačnošću od 0,0001 g. Na definisanom mernom mestu na površini kamena, postupak se ponavlja 10 puta.



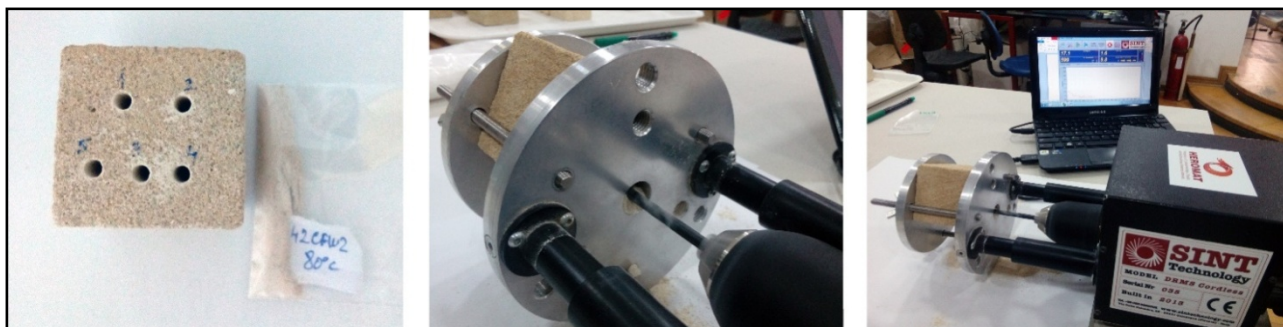
Sl. 30. Test trake pripremljene za uzorkovanje materijala

Ispitivanje je izvršeno na po jednom uzorku krečnjaka sa Mračne i unutrašnje Stambol kapije (na po četiri opitna tela svakog uzorka) i dva uzorka krečnjaka namenjenih za eksperimentalna ispitivanja (uzorci br. 8 i 42, na po sedam opitnih tela). Nakon uzorkovanja dekoherentnog materijala, uzorci su tretirani sa četiri različita konsolidanta, a test je ponovljen nakon osam nedelja. Na svakom opitnom telu definisano je merno mesto na kome je uzorkovanje vršeno pre i nakon konsolidacije.

Rezultat je izražen numerički kao količina odvojenog dekoherentnog materijala pre i nakon konsolidacije u mg/cm^2 i kao procentualna razlika ovih vrednosti Δm (%). Pored toga, izražen je grafički kao polinomialna funkcija promene mase po sekvencama opita.

11.2.8. Ispitivanje sile otpora bušenja – DRMS test

Ispitivanje sile otpora bušenja urađeno je sa ciljem procene efikasnosti konsolidacije, od površine ka dubini supstrata, u zoni primene konsolidanata. Ispitivanje je sprovedeno u Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Bušenje je urađeno upotrebom uređaja DRMS SINT Technology (Italija). Za ispitivanje je korišćena specijalno dizajnirana bušilica sa burgijom (sa dijamantskim vrhom) debljine 5 mm sa režimom rada kontrolisanim softverom: dubina bušenja 45 mm, brzina obrtaja 600 rpm, stopa prodiranja 10 mm/min (Tiano et al., 2000). Tokom ispitivanja, na svakih 0,1 mm se registruju podaci o sili otpora materijala pri bušenju po dubini tretirane zone (Sl. 31).



Sl. 31. Merenje sile otpora bušenja uzorka kamena

Ispitivanje je izvršeno na osam netretiranih uzoraka namenjenih za eksperimentalna ispitivanja i na po jednom uzorku krečnjaka sa Mračne i unutrašnje Stambol kapije. Nakon konsolidacije sa četiri različita konsolidanta, ispitivanje je izvršeno na konsolidovanim uzorcima br. 8 i 42 za svaki apliciran konsolidant. Zbog ograničenih mogućnosti ispitivanja, uzorci 34 i 41 su ispitani samo nakon tretmana sa dva konsolidanta (*C* i *CFW*), uzorci 43, 44 i 45 samo nakon tretmana sa *C*, dok ostali uzorci nisu ispitivani nakon konsolidacije. Na svakom ispitivanom uzorku je sprovedeno 4-6 merenja, a krajnji rezultat je izražen kao srednja aritmetička vrednost merenja. Rezultati su prikazani grafički kao odnos sile u funkciji dubine bušenja i numerički kao srednja aritmetička vrednost ukupno izmerene sile po dubini bušenja, kao i za reprezentativne segmente (u intervalima 0-3, 3-6, 6-10, 11-20, 21-30 i 31-40 mm kod strukturno homogenih uzoraka i u intervalima od po 5 mm kod strukturno heterogenih uzoraka nakon ujednačavanja rezultata prema metodologiji Delgado Rodrigues and Costa, 2016).

11.2.9. Određivanje brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti - SRPS

B.B8.121:1990

U cilju determinisanja efektivnosti konsolidacije ispitivanih krečnjaka izvršeno je ultrazvučno ispitivanje brzine prostiranja longitudinalnih (V_p) i transverzalnih (V_s) talasa i promene elastičnih svojstava kamena pre i nakon tretmana konsolidacije. Merenja brzine impulsa kompresovanog talasa kroz kamen je nedestruktivna metoda. Bazira se na indukovanju pulsa preko transdjusera koji se dalje različito prenosi i reflektuje u zavisnosti od unutrašnje strukture kamena. Brzina prostiranja talasa zavisi od litologije, poroznosti i stvarne zapreminske mase kamena (Čelik, 2017). Elastična svojstva su izražena preko dve elastične konstante: dinamičkog modula elastičnosti – Jungovog

modula (E) i dinamičkog Poasonovog koeficijenta (μ_{dyn}). Navedeni parametri izražavaju reakciju kamena prema delovanju sile deformacije. Modul elastičnosti karakteriše otpornost kamena prema deformisanju i što je njegova vrednost veća, potrebna je i veća sila da bi nastala određena deformacija (Bilbija i Matović, 2009). Poasonov koeficijent je odnos između izazvane deformacije u poprečnom pravcu i pravcu naprezanja, a njegove vrednosti su u opsegu 0-0,5 (kamen sa vrednostima koeficijenta bliskim nuli predstavlja krto telo).

Merenje brzine impulsa longitudinalnih i transverzalnih talasa – V_p i V_s obavljeno je na opitnim telima oblika kocke, sa unapred poznatim vrednostima zapreminske mase (ρ_b). Merenja su obavljena na uređaju SONIC viewer - MODEL 5210, čija je tačnost očitavanja najmanje vremenske jedinice 0,10 μ s. Na osnovu utvrđenih vrednosti za brzine V_p i V_s talasa i poznate vrednosti zapreminske mase (ρ), određen je dinamički modul elastičnosti E_{dyn} , i Poasonov koeficijent (μ_{dyn}) primenom formula:

$$E_{dyn} = V_p^2 \cdot \rho \cdot \frac{(1 + \mu_{dyn})(1 - 2 \cdot \mu_{dyn})}{1 - \mu_{dyn}} \quad (20)$$

$$\rho = \frac{\gamma}{a} \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{V_p}{V_s} \quad (22)$$

$$\mu_{dyn} = \frac{2 \cdot \alpha^2 - 1}{2 \cdot \alpha^2 - 2} \quad (23)$$

gde je: V_p - brzina longitudinalnih elastičnih talasa (m/s); V_s - brzina transverzalnih elastičnih talasa (m/s); E_{dyn} – dinamički modul elastičnosti (GPa) μ_{dyn} – Poasonov koeficijent; γ - zapreminska težina (kN/m^3); A – površina uzorka (m^2).

11.2.10. Određivanje jednoaksijalne čvrstoće pri pritisku – SRPS EN 1926:2010

Ispitivanje čvrstoće pri pritisku (R) izvršena je u Laboratoriji za kamen i kamene agregate Instituta za puteve u Beogradu. Ispitivanje je sprovedeno primenom metodologije definisane nacionalnim standardom na uzorcima kamena u suvom stanju, ali uz korekciju broja opitnih tela usled ograničenog broja nekonsolidovanih i konsolidovanih uzoraka. Ispitni uzorci su kocke (50 ± 5) mm, a opterećenje je bilo usmereno paralelno pravcu kapilarnog upijanja konsolidanta (Sl. 32). Opterećenje na uzorak za ispitivanje je vršeno pri konstantnoj vrednosti povećanja pritiska od $1 \pm 0,5$ MPa/s. Jednoaksijalna čvrstoća pri pritisku (R) svakog uzorka, izračunata je kao srednja vrednost čvrstoće tri opitna tela po uzorku primenom jednačine:

$$R = \frac{F}{A} \quad (24)$$

gde je: R – jednoaksijalna čvrstoća pri pritisku (MPa); F – sila opterećenja (MPa); A – površina uzorka na koju sila deluje (m^2).



Sl. 32. Merenje čvrstoće pri pritisku kamena

11.2.11. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je rađena u cilju određivanja promene boje uzoraka nakon tretmana konsolidacije. Ispitivanje je obavljeno u Centralnom institutu za konzervaciju, na StellarNet Inc spektrofotometru sa SpectraWiz OS v5.33 softverom. Merenja su vršena pod uglom od 10° u odnosu na vertikalnu osu i na udaljenosti sonde 5 mm od površine merenja (Sl. 33). Očitavanje boje je vršeno u L^*, a^*, b^* sistemu prema CIE (International Commission on Illumination), gde L^* opisuje svetlinu u opsegu 0 (crno) – 100 (belo), a^* parametar odgovara osi zeleno-crveno (– 128: zeleno, +127: crveno), a b^* parametar osi plavo-žuto (– 128: plavo, +127: žuto), gde su $a^* = 0$ i $b^* = 0$ vrednosti sive.



Sl. 33. Spektrofotometrijska analiza uzoraka pre i nakon konsolidacije

Ispitivanje je izvršeno na po jednom uzorku krečnjaka sa Mračne i unutrašnje Stambol kapije i na osam uzoraka krečnjaka namenjenih za eksperimentalna ispitivanja (Tabela 4). Zbog površinske obrade opitnih tela rezanjem, što je rezultiralo hrapavom i neujednačenom površinom, a takođe i zbog male merne površine koju zahvata sonda spektrofotometra, očitavanje boje nije moglo sa tačnošću da se izvrši na istim pozicijama na opitnom telu pre i nakon tretmana konsolidacije. Zbog toga je očitavanje boje na po jednom opitnom telu svakog netretiranog uzorka sprovedeno na 5-6 tačaka, a krajnji rezultat parametara L^*, a^*, b^* je izražen kao srednja aritmetička vrednost merenja. Nakon konsolidacije uzoraka, izvršeno je novo očitavanje boje na 5-6 tačaka na po jednom opitnom telu svakog konsolidovanog uzorka na površini preko koje je uzorak apsorbovao konsolidant, a krajnji rezultat parametara L^*, a^*, b^* nakon konsolidacije je takođe izražen kao srednja aritmetička vrednost merenja.

Rezultat promene boje uzorka nakon konsolidacije je izražen u jedinici ΔE^* , koju je CEI definisao kao promenu sva tri parametra u okviru $L^*a^*b^*$ sistema, a izračunavan je prema sledećim formulama:

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (25)$$

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_2 \quad (26)$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_2 \quad (27)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_2 \quad (28)$$

gde su L^*_1, a^*_1, b^*_1 – parametri uzorka pre konsolidacije; L^*_2, a^*_2, b^*_2 – parametri uzorka nakon konsolidacije.

Promena boje koju opaža prosečan posmatrač definisana je u sledećim granicama (Mokrzycki and Tatol, 2011):

$0 < \Delta E < 1$ – promena nije vidljiva golim okom

$1 < \Delta E < 2$ – iskusan posmatrač može uočiti promenu

$2 < \Delta E < 3,5$ – svaki posmatrač može uočiti promenu

$3,5 < \Delta E < 5$ – uočljiva je jasna promena boje

$5 < \Delta E$ – uočavaju se dve različite boje.

Granica koja se postavlja između prihvatljivog i neprihvatljivog stepena promene boje varira u različitim izvorima, a takođe i zavisno od objekta koji se ocenjuje i oblasti u kojoj se vrši ocenjivanje.²³ Promena boje je jedan od indikatora kompatibilnosti u oceni efektivnosti primene konsolidanata na kamenu, gde se za svaki indikator procenjuje rizik od nekompatibilnosti na skali od 1 do 10. Za promenu boje $\Delta E < 3$, rizik se ocenjuje kao nepostojeći, za $3 < \Delta E < 5$ ocenjuje se kao srednji, a za $\Delta E > 5$ kao visok (Delgado Rodrigues and Grossi, 2007).

11.2.12. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM-EDS)

Ocena stepena deponovanja različitih konsolidanata u porama tretiranih uzoraka kamena, izvršena je skenirajućim elektronskim mikroskopom tipa JEOL 6610LV koji je povezan sa energetsko-disperzivnim spektrometrom X-Max (Oxford Instruments) u Laboratoriji za SEM na Univerzitetu u Beogradu - Rudarsko-geološkom fakultetu. Na konsolidovanim uzorcima (Tabela 4), analizirani su morfologija očvrslih faza konsolidanata i njihova distribucija u porama. Praćeni su:

- način deponovanja konsolidanata u porama kamena na samoj površini uzorka;
- distribucija konsolidanata po poprečnom preseku, pomerajući se duž y ose za po 0,5 mm.

Radi provodnosti, uzorci kamena su prekriveni slojem ugljenika na neparivaču tipa BALTEC-SCD-005. Rezultati su dobijeni u uslovima visokog vakuuma i sa naponskim ubrzanjem zraka od 20 kV.

11.2.13. Tretman konsolidacije krečnjaka

Za ispitivanje mogućnosti konsolidacije krečnjaka ugrađenih u objekte Beogradske tvrđave odabrana su četiri konsolidanta: dva iz grupe alkoxisilana (Remmers KSE 300 i Remmers KSE 300 HV), jedan iz grupe nano-kreča (CaLoSil E 25) i četvrti – Ca-acetoacetat (CFW). Prva tri konsolidanta su komercijalno dostupna, dok četvrti, nov proizvod nastao tokom evropskog projekta HEROMAT, još uvek nije u slobodnoj prodaji, već je za potrebe istraživanja nabavljen ljubaznošću istraživača iz Zavoda za građevinarstvo Slovenije.

CaLoSil E25 (u daljem tekstu **C**) je disperzija nano-čestica kalcijum-hidroksida, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, u etanolu u koncentraciji od 25g/l i sa prosečnom veličinom čestica od 150 nm (CaLoSil Tehnički list). Kalcijum-karbonat (CaCO_3) se deponuje nakon isparavanja etanola, u prisustvu vlage i CO_2 iz vazduha. Karbonizacija traje od nekoliko dana do nekoliko nedelja, zavisno od ambijentalnih uslova i količine unetog konsolidanta.

Kalcijum-acetoacetat (u daljem tekstu **CFW**) je vodeni rastvor $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ u koncentraciji 20 wt %. U reakciji sa vodom iz rastvora, kalcijum-acetoacetat daje CaCO_3 uz oslobađanje CO_2 i acetona. Brzina karbonizacije je zavisna od ambijentalnih uslova, raste sa porastom T i RH vazduha (Škrlep et al., 2014).

Remmers KSE 300 (u daljem tekstu **KSE**) je konsolidant čija je osnovna komponenta tetraetoksisilan (TEOS), sa dodatkom neutralnog katalizatora i bez dodatnih rastvarača. Sadržaj aktivne materije u konsolidantu je oko 99 %, iz čega se deponuje oko 30 % (300 g/l) koloidne silicije. Konsolidant je bezbojan do blago zamućen, karakterističnog mirisa. Gustina na 20 °C je 1,00 g/cm³. U normalnim ambijentalnim uslovima (20 °C, RH 50%), deponovanje koloidne silicije traje oko 3 nedelje. Prilikom kondenzacione polimerizacije oslobađa se etanol kao nus-proizvod (Remmers KSE 300 Tehnički list).

Remmers KSE 300 HV (u daljem tekstu **HV**) je konsolidant na bazi tetraetoksisilan (TEOS), sa dodatim promoterom adhezije za karbonatni supstrat i sa neutralnim katalizatorom. Sadržaj aktivne materije u konsolidantu je veći od 95 %, iz čega se deponuje oko 30 % (300 g/l) koloidne silicije. Žućkaste je boje i karakterističnog mirisa. Gustina konsolidanta na 25 °C je oko 0,99 kg/l. Prilikom

²³ Na primer u grafičkoj industriji $\Delta E=3$ je prihvatljiva promena boje.

kondenzacione polimerizacije oslobađa se etanol kao nus-proizvod (Remmers KSE 300 HV Tehnički list).

11.2.14. Aplikacija konsolidanta

U literaturi se javljaju različiti protokoli kada su u pitanju način i dužina trajanja aplikacije konsolidanata. Najčešće upotrebljavane metode su nanošenje pomoću četke, spreja, kapilarno upijanje i imerzija, gde vreme kontakta i broj aplikacija variraju od slučaja do slučaja (Ferreira Pinto and Delgado Rodrigues, 2008; Daniele and Taglieri, 2010; Borsoi et al., 2015; Rufolo et al., 2014, Franzoni et al., 2015). S obzirom da je jedan od ciljeva doktorske disertacije da se ispita efektivnost konsolidanata na krečnjacima Beogradske tvrđave kako bi se dobili podaci o mogućnostima njihove upotrebe u konzervaciji-restauraciji, količina apliciranog konsolidanta je morala da bude prilagođena konzervatorskoj praksi, odnosno približno jednaka količini koju bi kamen mogao da apsorbuje u realnim uslovima konsolidacije na terenu. Imajući u vidu velike površine zahvaćene zrnastom dezintegracijom na objektima Beogradske tvrđave koje bi bilo potrebno tretirati, najučinkovitiji način konzervacije na terenu bio bi aplikacija konsolidanta na upojnu površinu kontrolisanim, kontinuiranim mlazom iz prskalice. Kako bi procedura laboratorijskog ispitivanja u doktorskoj disertaciji bila jednaka i ponovljiva za sve uzorke, kao metod aplikacije konsolidanta odabrano je kapilarno upijanje u trajanju od 10 minuta za koje je probnim ispitivanjem, pre tretmana odabranih uzoraka, potvrđeno da optimalno podražava mogućnosti apsorpcije konsolidanta na terenu (Sl. 34 i 35).



Sl. 34. Probna analiza u cilju definisanja načina i dužine trajanja aplikacije



Sl. 35. Opitna tela pripremljena za tretman konsolidacije

11.2.15. Postupak konsolidacije

Tretman konsolidacije je sproveden na opitnim telima uzoraka krečnjaka korišćenih za ispitivanje fizičkih karakteristika – osam uzoraka krečnjaka odabranih za eksperimentalna ispitivanja, kao i na po jednom uzorku krečnjaka iz fasada Mračne i unutrašnje Stambol kapije (Tabela 4). Uzorci 43 i 45 reprezentuju one delove ugrađenih blokova koji pokazuju teksturnu heterogenost izraženu slojevitošću, te je uzorak 43 konsolidovan paralelno, a 45 upravno na ravan anizotropije.

S obzirom da je svrha ispitivanja bila dobijanje optimalne procedure konsolidacije krečnjaka Beogradske tvrđave, uzorci su podeljeni u dve grupe. Tretman prve grupe uzoraka (Tabela 6) je imao za cilj da, pored efektivnosti konsolidacije, ispita uticaj „negovanja“ kamena nakon aplikacije konsolidanata²⁴, čime se teoretski sprečava akumulacija u površinskoj zoni i postiže dublja penetracija. Procedura konsolidacije je zatim modifikovana u skladu sa dobijenim preliminarnim rezultatima i primenjena na drugoj grupi uzoraka (Tabela 7). Postupak aplikacije konsolidanta je bio

²⁴ prekrivanjem površine ili postavljanjem komprese sa slabije isparljivim organskim rastvaračem ili vodom radi usporavanja evaporacije konsolidanta.

isti za obe grupe, a modifikacije su se odnosile na način prekrivanja površine evaporacije i broj ciklusa aplikacije.

Tabela 6. Postupak konsolidacije prve grupe uzoraka

oznaka	br. opitnih tela	konsolidant	br. uzastopnih aplikacija	prekrivanje površine u trajanju od 72h nakon aplikacije	br. ciklusa	vreme između ciklusa	vreme i uslovi očvršćavanja konsolidanta
42C1	4	CaLoSil E25 (C)	2	/	1	/	8 nedelja T 23±2 °C i 70±5 % RH
8C1	4						
42C2	4			papirna pulpa navlažena vodom			
8C2	4						
42KSE1	4	Remmers KSE 300 (KSE)	2	/	1	/	8 nedelja T 23±2 °C i 70±5 % RH
8KSE1	4						
42KSE2	4			alufolija			
8KSE2	4						
42HV1	4	Remmers KSE 300 HV (HV)	2	/	1	/	8 nedelja T 23±2 °C i 70±5 % RH
8HV1	4						
42HV2	4			alufolija			
8HV2	4						
42CFW2	2	Ca-acetoacetat 20 wt.% (CFW)	2	papirna pulpa navlažena vodom	1	/	8 nedelja T 23±2 °C i 70±5 % RH
8CFW2	2						

Tabela 7. Postupak konsolidacije druge grupe uzoraka

oznaka	br. opitnih tela	konsolidant	br. uzastopnih aplikacija	prekrivanje površine nakon aplikacije	br. ciklusa	vreme između ciklusa	vreme i uslovi očvršćavanja konsolidanta
34 C	1	CaLoSil E25 (C)	2	vlažno pamučno platno	4	72h	4 nedelje u uslovima RH>70 % 4 nedelje T 18±3 °C i RH 55±5 %
43CII	2						
45CII	2						
44C	4						
41C	4						
11C	2						
15C	2						
23C	4						
34KSE	2	Remmers KSE 300 (KSE)	2	alufolija	1	/	1 nedelja T 20±3 °C i RH 70±5 % 7 nedelja T 18±3 °C i RH 55±5 %
43KSEI	2						
45KSEI	2						
44KSE	3						
41KSE	2						
11KSE	2						
15KSE	3						
23KSE	3						
34HV	2	Remmers KSE 300 HV (HV)	2	alufolija	1	/	1 nedelja T 20±3 °C i RH 70±5 % 7 nedelja T 18±3 °C i RH 55±5 %
43HVI	2						
45HVI	2						
44HV	4						
41HV	3						
11HV	3						
15HV	3						
23HV	4						
34CFW	1	Ca-acetoacetat 20 wt.% (CFW)	3	PE folija	2	7 dana	24h T 80 °C, RH 99 % (≈ 8 nedelja u ambijentalnim uslovima)
41CFW	1						

Pre aplikacije konsolidanata, opitna tela su osušena do konstantne mase, a zatim ostavljena 48 h da se adaptiraju na ambijentalne uslove. Kako bi se sprečilo isparavanje konsolidanta preko bočnih stranica, obavijena su parafilmom (Sl 35).²⁵ Ovako zaštićena, opitna tela su otvorenom kontaktnom površinom postavljena u posudu sa konsolidantom, tako da konsolidant prekriva bočne stranice 2-3 mm.

Konsolidant *CaLoSil E25* je neposredno pre aplikacije mešan u ultrazvučnoj kadici u trajanju od 5 minuta, kako bi se razbile eventualno aglomerisane nano čestice (Rodriguez Navaro, 2013). Nakon 10 minuta kapilarnog upijanja, opitna tela su vađena, višak konsolidanta je uklonjen kratkim prislanjanjem na papirni ubrus, a zatim je opitno telo okretano za 90°, da kontaktna površina bude postavljena vertikalno u cilju simulacije rada na terenu. Kod aplikacije konsolidanata iz grupe alkoksisilana, površina kamena je brzo isprana mlazom acetona (iz šprica), dok je kod aplikacije *C* i *CFW*, površina isprana mlazom vode (iz prskalice), kako bi se dodatno uklonio višak konsolidanta sa površine.

Jedan ciklus konsolidacije je obuhvatao aplikaciju konsolidanta dva puta u dva uzastopna dana. Nakon svake aplikacije, strana opitnog tela nasuprot tretiranoj površini prekrivena je PE folijom, kako bi se sprečilo isparavanje preko te površine, dok je tretirana strana, ili ostavljena prirodno otkrivena, ili je prekrivena različitim materijalima (Tabele 6 i 7). Barijera sa prednje i zadnje strane je uklanjana nakon 72 sata od poslednje aplikacije, dok je parafilm sa bočnih strana uklanjan nakon 7 dana. Kako bi se pratili količina apsorbovanog konsolidanta i proces sušenja, merene su mase opitnih tela pre i nakon svake aplikacije konsolidanta, a zatim na svakih 7 dana, dok masa opitnih tela nije postala konstantna. Uzorci su ostavljeni 8 nedelja da konsolidanti očvrstnu.

Kod uzoraka konsolidovanih konsolidantom *C*, na površinu je postavljena kompresna papirne pulpe sa vodom (Baglioni et al., 2014), koja je osim usporavanja isparavanja imala za cilj da doda vlagu uzorcima, kako bi se pomogla karbonizacija nano-kreča (Sl. 36).



Sl. 36. Postupak konsolidacije prve grupe uzoraka: a) aplikacija konsolidanta *C* kapilarnim upijanjem; b) sušenje uzoraka u uslovima otkrivene i pokrivena površine evaporacije rastvarača

Kod uzoraka tretiranih konsolidantom *CFW*, zbog male količine dostupnog konsolidanta ograničen je broj opitnih tela, te je površina kamena samo prekrivana vlažnom papirnom pulpom (Sl. 37).

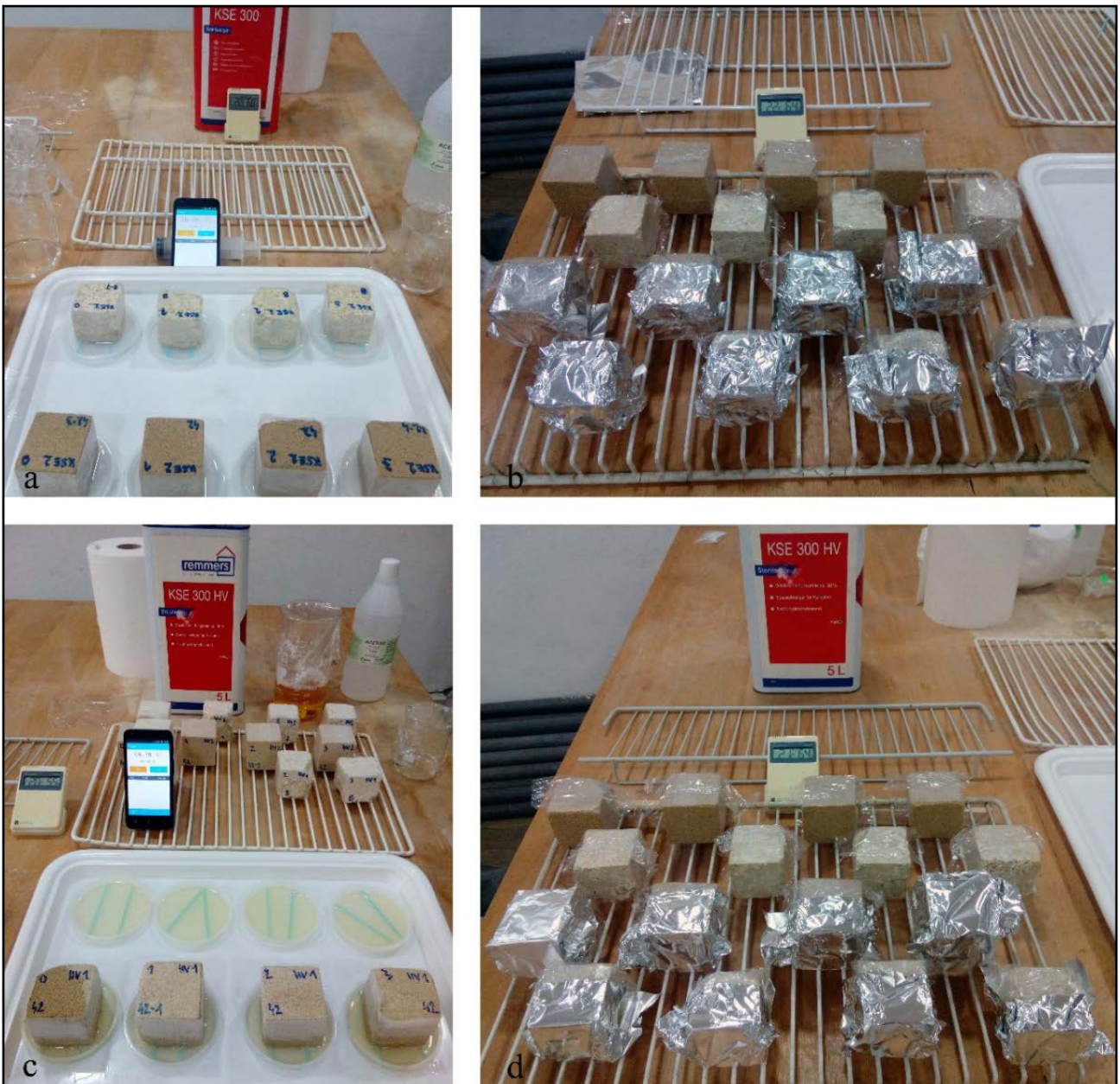
Kod uzoraka konsolidovanih alkoksisilanima, barijera je bila alufolija (Sl. 38). U terenskoj aplikaciji ove vrste konsolidanata, alufolija se koristi za prekrivanje površine da bi se usporilo

²⁵ Parafilm® M (Bemis Company, Inc) je polutransparentan, fleksibilan, tremoplastičan zaptivni film koji je do 48h otporan na dejstvo većine polarnih supstanci i koji se lako uklanja (Heathrowscientific.com., 2021).

isparavanje, ali i da se odbijanjem Sunčevog zračenja smanji zagrevanje površine kamena. Zbog toga je ova vrsta barijere odabrana za aplikaciju u laboratorijskom ispitivanju.



Sl. 37. Postupak konsolidacije prve grupe uzoraka: a) i b) aplikacija konsolidanta *CFW* kapilarnim upijanjem; b) sušenje uzoraka u uslovima pokrivena površine evaporacije rastvarača



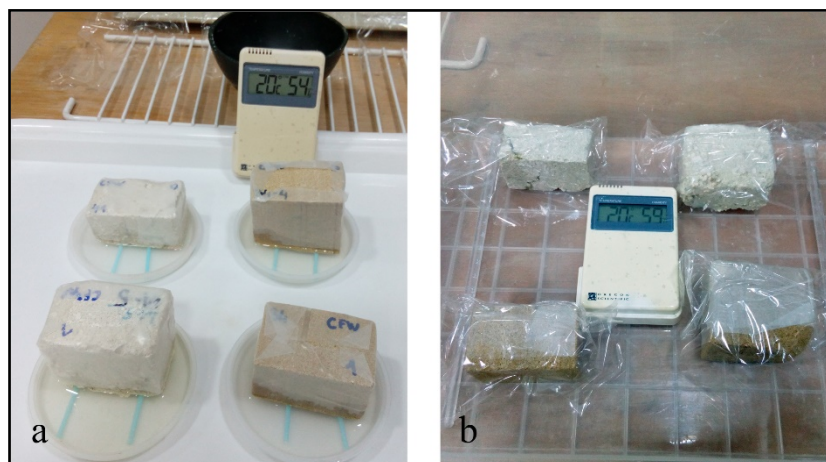
Sl. 38. Postupak konsolidacije alkoksisilanima: a) i c) aplikacija konsolidanta *KSE* i *HV* kapilarnim upijanjem; b) i d) sušenje uzoraka u uslovima otkrivene i pokrivena površine evaporacije rastvarača

Nakon izbora optimalne procedure, na drugoj grupi uzoraka, konsolidacija alkoksisilanima (*KSE* i *HV*) je sprovedena po već opisanom postupku, uz prekrivanje površine evaporacije rastvarača alufolijom. Sa konsolidantom *C*, aplikacije su ponovljene u 4 ciklusa na svaka 72 h, kako bi se povećala količina unetog nano-kreča. Dokazano je da etanol u sastavu ovog konsolidanta isparava nakon 48 h sušenja (Borsoi et al., 2015), a vreme je produženo na 72 h imajući u vidu da se prekrivanjem površine usporava isparavanje. Modifikacija postupka je obuhvatala i promenu površinske barijere, kako bi se eksperiment prilagodio realnim uslovima pri izvođenju konsolidacije na objektu. Naime, fragilna površina kamena i velike površine koje se tretiraju čine aplikaciju papirne pulpe na objektu nepraktičnom i nerealno primenjivom. Zbog toga je, za sredstvo usporavanja isparavanja konsolidanta, korišćeno navlaženo pamučno platno (Sl. 39).



Sl. 39. Postupak konsolidacije druge grupe uzoraka: a) aplikacija konsolidanta *C*, b) sušenje uzoraka u uslovima u pokrivene površine evaporacije rastvarača

Zbog male količine dostupnog konsolidanta, u drugoj fazi je korišćen 20 wt.% rastvor *CFW* samo na uzorcima sa *Mračne* i unutrašnje *Stambol* kapije (34 i 41). Postupak konsolidacije je ponovljen u dva ciklusa, kako bi se unela veća količina aktivne materije. Za površinsku barijeru je korišćena PE folija umesto papirne pulpe, zbog pojednostavljenja postupka. Folija je korišćena da uspori sušenje uzoraka. S obzirom da je u pitanju vodeni rastvor konsolidanta, nije bilo potrebno dodavati vlagu, tj. koristiti vlažno platno (Sl. 40).



Sl. 40. Postupak konsolidacije druge grupe uzoraka: a) aplikacija konsolidanta *CFW*, b) sušenje uzoraka u uslovima u pokrivene površine evaporacije rastvarača

11.3. Validnost tretmana

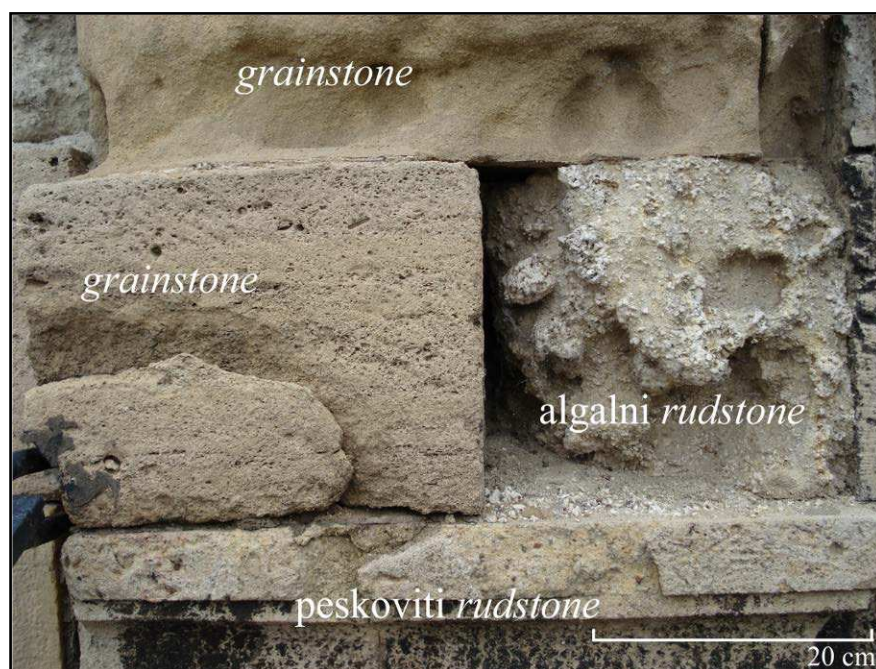
Efektivnost konsolidacije je ocenjena primenom svih prethodno opisanih metoda (ispitivanja fizičkih karakteristika određivanjem prividne i stvarne zapreminske mase kamena, otvorene i ukupne poroznosti, upijanja vode pri atmosferskom pritisku i kapilarnog upijanja vode, živine porozimetrije, površinske dekohezije kamena, sile otpora bušenja, brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti, jednoaksijalne čvrstoće na pritisak i spektrofotometrije), uz analizu konsolidovanih uzoraka metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM-EDS).

12. PETROGRAFSKE KARAKTERISTIKE KREČNJAKA

Rezultati petrografske analize kamena ugrađenog u kapije Beogradske tvrđave, dobijeni makroskopskom opservacijom blokova na terenu, detaljnim litološkim mapiranjem fasada Mračne kapije i petrografskom analizom odabranih uzoraka na polarizacionom mikroskopu i skenirajućem elektronskom mikroskopu, pokazuju dominantno korišćenje tri mikrofacije krečnjaka. Pri terenskom litološkom mapiranju fasada vršena je makroskopska diferencijacija stena na osnovu strukturnih karakteristika, veličine sastojaka i dominantnog tipa alohema (Danhamova klasifikacija) i boje ugrađenog kamena, dok je precizna litološka odredba izvršena optičkom analizom petrografskih preparata uz primenu Folkove klasifikacije.

Makroskopska opservacija krečnjaka je obuhvatala terensko proučavanje ugrađenih miocenskih krečnjaka u kapije Beogradske tvrđave uz detaljno litološko mapiranje fasada Mračne kapije. Ugrađene litološke vrste su klasifikovane u tri facije krečnjaka, primenom Danhamove klasifikacije kao najpogodnije za *in-situ* petrološku odredbu stene. Izdvojene su sledeće mikrofacije krečnjaka (Sl. 41):

- *Grainstone*
- *Algalni rudstone*
- *Nečisti rudstone*



Sl. 41. Makroskopski izgled ugrađenih facija krečnjaka u kapije Beogradske tvrđave (južna fasada Kralj kapije) (Arhiva ZZSKGB)

Grainstone su stene svetlosmeđe, sivo-smeđe, ružičaste do oker-smeđe boje, masivne teksture, kompaktne. Boja *grainstone* varira u zavisnosti od sadržaja limonitske komponente (Sl. 42a, b). Makroskopski se u ovim stenama uočava sitan alohem (raznovrsni bioklasti) mlečno bele do tamno smeđe boje, sferičnog oblika, dobro do srednje zaobljeni, srednje do gusto pakovani, dimenzija do 2 mm, najčešće od 0,5 do 1 mm, što steni strukturno daje arenitski karakter. U ovim stenama je ređe uočen i krupan alohem školjki i puževa (makrogastropoda), dimenzija do 3 cm, potpuno sačuvani ili fragmentirani. Prema teksturnim osobenostima, ugrađeni *grainstone* su porozne stene. Poroznost varira od blokova sa krupnim šupljinama prečnika do 1 cm, do blokova sa porama prečnika oko 0,5 mm nastalim kao rezultat rastvaranja veziva ili gubitka alohema procesima fizičko-hemijskog raspadanja (Sl. 41). Takođe je prisutna i poroznost tipa kalupa, vezana za gubitak/ispadanje bioklasta, a na pojedinim ugrađenim blokovima uočljivo je smenjivanje tankih slojeva bogatih pornim prostorom i kompaktnih (Sl. 41, donji levi blok *grainstone*).



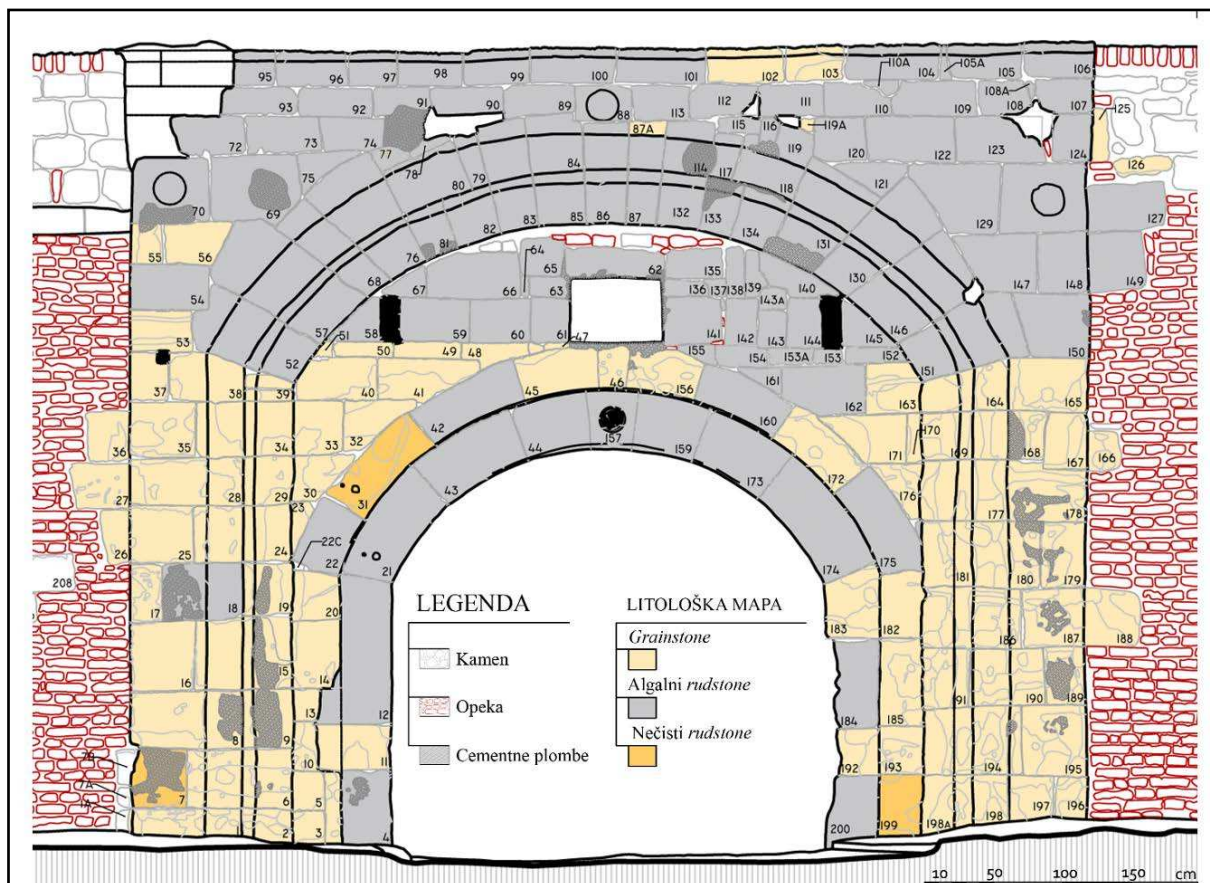
Sl. 42. Izgled krečnjaka ugrađenih u fasade kapija Beogradske tvrđave: a) blokovi *grainstone* - fasada Zindan kapije; b) oker-ružičasti *grainstone* severne fasade Kralj kapije; c) algalni *rudstone* – blok južne fasade kapije Karla VI sa uočljivom algalnom makrofaunom cm-dimenzija; d) algalni *rudstone* – blok II fasade Mračne kapije; e) peskoviti *rudstone* SZ fasade Mračne kapije; f) peskoviti *rudstone* sa klastima terigene komponente i izraženom tankom slojevitošću u fasadi Zindan kapije (blokovi istaknuti strelicama)

U fasadama kapija Beogradske tvrđave, pored masovne ugradnje blokova *grainstone*, podjednaku važnost po zatupljenosti ima **algalni rudstone**. To su stene najčešće bele do bleožute boje, masivne, ali često i šupljikave teksture koju uslovljava visoka poroznost ovih stena (Sl. 42c). Izražen je visoki volumenski sadržaj šupljina, krupnih mezopora ili kanala. Makroskopski se uočava krupan alohem algalnog detritusa što je iniciralo prefiks u nazivu stene. Fosilni fragmenti su mlečno bele boje, okruglastih do nodularnih preseka, dimenzija redovno preko 2 mm, najčešće cm dimenzija, što steni daje ruditski karakter. Alohem se javlja u dobro zaobljenim nodulama, ali i u cevastim, granastim do potpuno nepravilnim formama. Vezivo je bele do žućkasto bele boje, a kada stena sadrži limonitsku materiju (hidroksid gvožđa), zadobija okerastu nijansu (Sl. 42d).

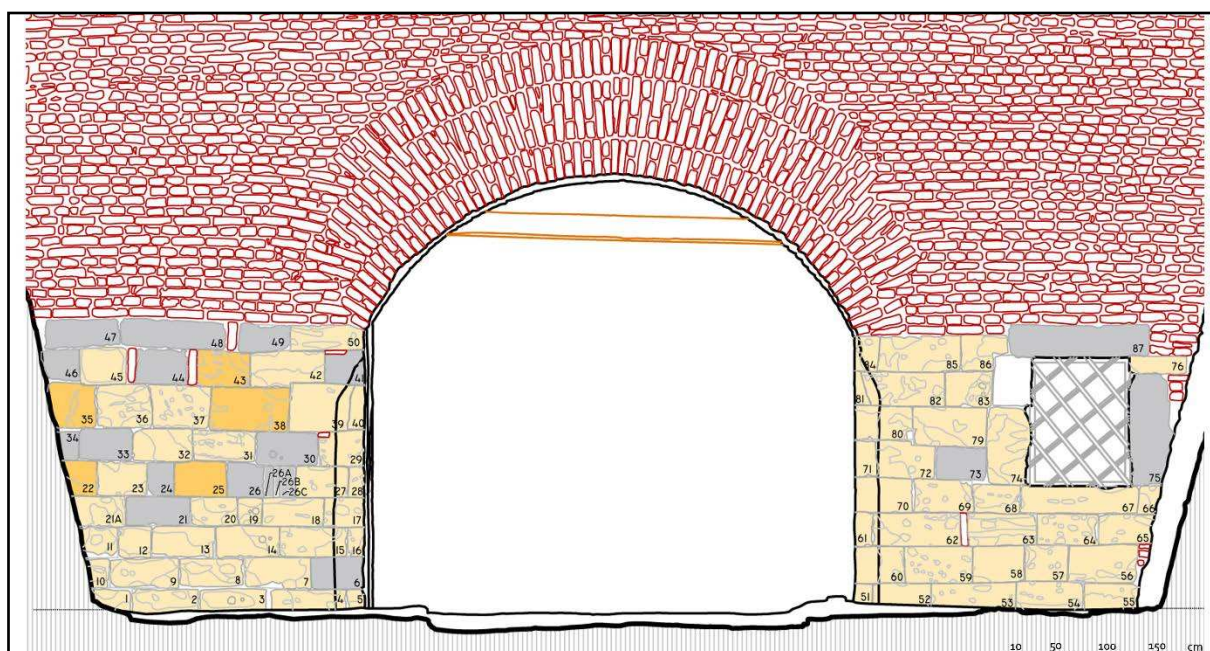
Nečisti *rudstone* izdvojen je na osnovu makroskopski jasno uočljivog prisustva peskovite do šljunkovite terigene komponente čije učešće ne prelazi 10 % vol. stene zbog čega je ovoj faciji krečnjaka dat prefiks *nečisti* – peskoviti ili šljunkoviti (Sl. 42e, f).

12.1. Litološko mapiranje fasada

Primenom makroskopske opervacije i Danhamove klasifikacije ugrađenih vrsta krečnjaka, na bazi utvrđenih karakteristika, izvršeno je litološko mapiranje fasada Mračne kapije (Sl. 43 i 44).

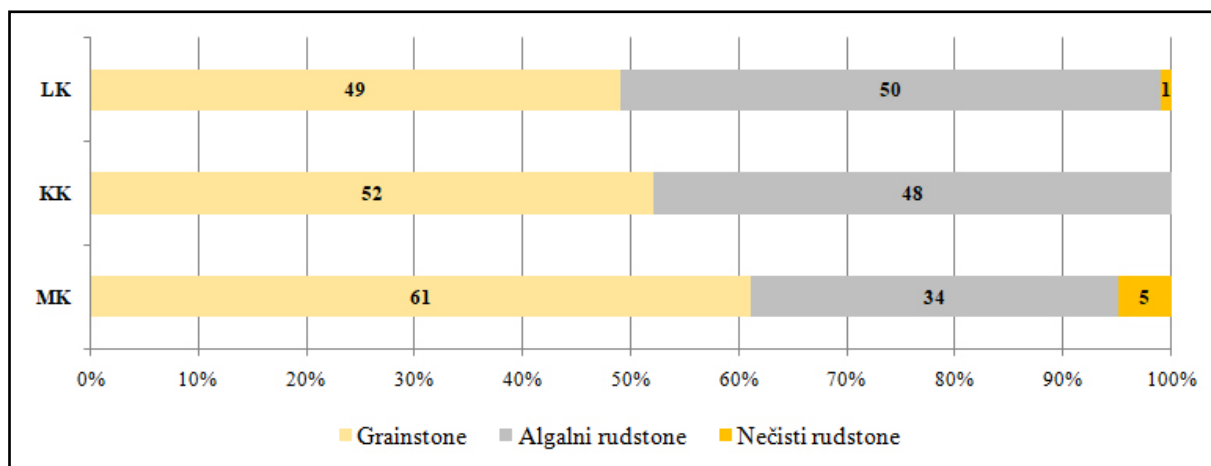


Sl. 43. Litološka mapa ugrađenih litotipova krečnjaka u JI fasadu Mračne kapije



Sl. 44. Litološka mapa ugrađenih litotipova krečnjaka u SZ fasadu Mračne kapije (legenda kao na slici 43)

Na osnovu rezultata litološkog mapiranja fasada Mračne kapije, utvrđeno je dominantno prisustvo *grainstone* (61 %), nad učešćem algalnog *rudstone* (34 %) i minimalnim učešćem peskovitog *rudstone* (5 %) (Sl. 45). Na SZ fasadi dominantno je zastupljen *grainstone* uz ređe prisustvo algalnog *rudstone*. U nižim delovima JI fasade dominira *grainstone*, dok je algalni *rudstone* ugrađen u gornjim zonama i u luku. Peskoviti *rudstone* sa izraženom terigenom komponentom se javlja samo sporadično. Pored kamena, u fasadama je prisutna i opeka.



Sl. 45. Dijagrami zastupljenosti izdvojenih facija krečnjaka na pojedinim kapijama Beogradske tvrđave. Legenda: MK – Mračna kapija, KK – Kralj kapija, LK – Leopold kapija

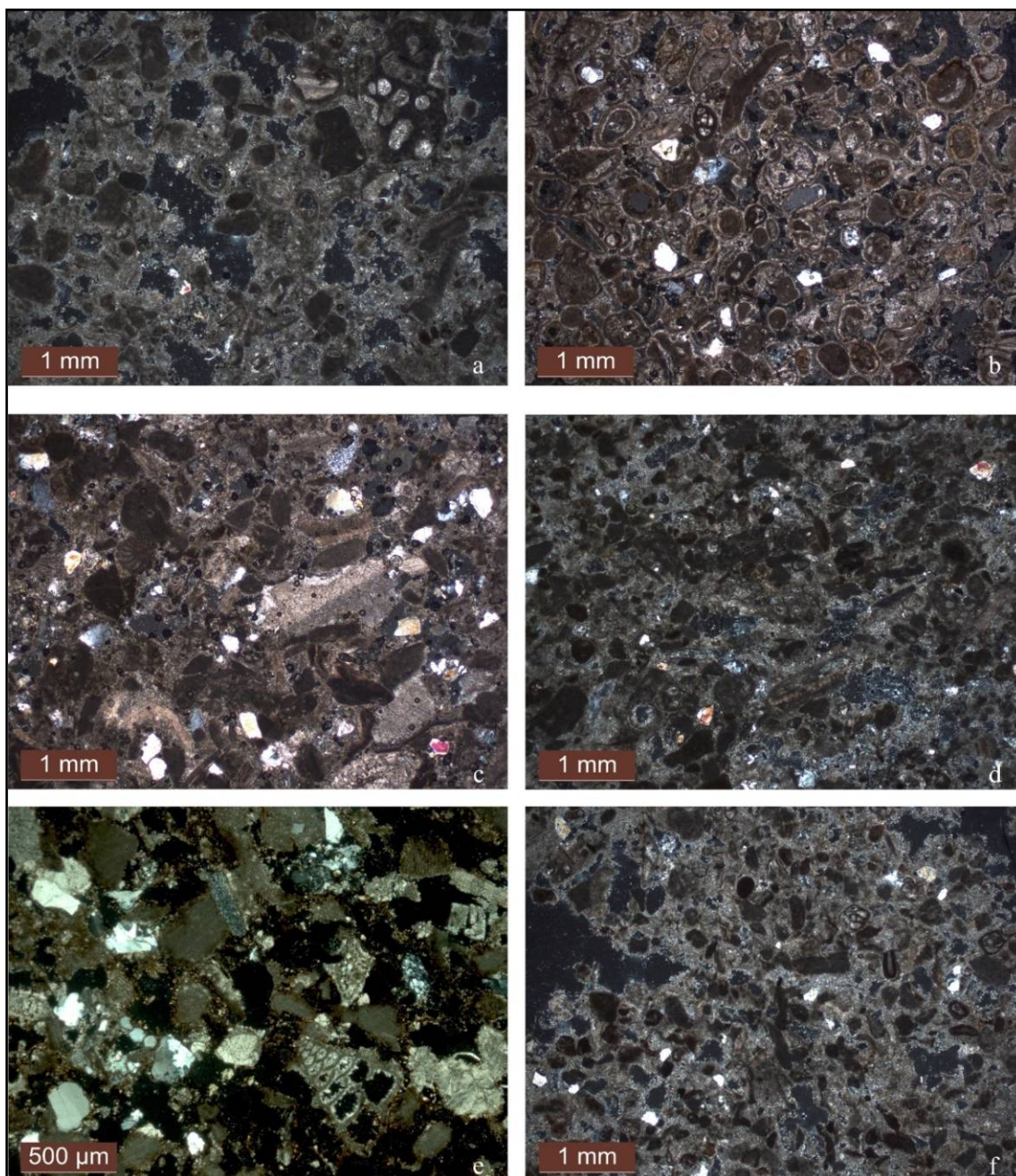
Odnos izdvojenih tipova krečnjaka na fasadama ostalih kapija Beogradske tvrđave je varijabilan. Tako na primer, odnos algalnog *rudstone* i *grainstone* u fasadama Kralj kapije je gotovo podjednak (48 : 52 %), dok je na fasadi Leopold kapije odnos 49 : 50 % (Arhiva ZZSKGB).

12.2. Mikrofacije ugrađenih krečnjaka

12.2.1. *Grainstone*

Optičkom analizom uzoraka *grainstone* ugrađenih u različite fasade kapija Beogradske tvrđave kao i njima ekvivalentnih uzoraka odabranih za eksperimentalna istraživanja, primenom Folkove klasifikacije, utvrđeno je prisustvo alohemosparitskih krečnjaka, mineraloški izgrađenih od kalcita, dok je sasvim retko konstatovano i prisustvo dolomita. U strukturnom smislu, u ispitivanim uzorcima je prisutan raznovrsan alohem, jače ili slabije konsolidovan mikrosparitskim do sparitskim cementom. Prema vrsti i zastupljenosti alohema izdvojeni su sledeći varijeteti: algalni biomikrospariti, oobiospariti, biospariti i intrabiospariti (Sl. 46).

Algalni biospariti se karakterišu raznovrsnim organogenim sadržajem. Pored dominantno prisutnih algalnih fragmenata u značajnoj količini je prisutan i drugi organski detritus - fragmenti foraminifera, školjki, gastropoda, ehinodermata, a ponekad i u celosti očuvana makrofauna školjki i puževa. Fosilni ostaci crvenih litotamnijskih algi se javljaju u obliku fragmenata različitog stepena zaobljenosti, od prizmatičnih, subuglastih formi, dimenzija od 0,3 do 0,7 mm (Sl. 46a, e), do ovalnih, elipsoidalnih formi visokog stepena zaobljenosti sa često prisutnim fibrozim sintaksijalnim cementom narastanja (Sl. 46b). Algalni fragmenti su mikritske građe sa jasno mrežastom strukturom pravougaonih komora. Pored algalnih fragmenata, u ovim stenama je redovno prisutna mikrofauna foraminifera. One se javljaju u ovalnim do elipsoidalnim formama, sa mikritskim zidovima ljuštura/skeleta i komoricama ispunjenim spari kalcitom (Sl. 46b, f). Različitih su dimenzija od 0,3-0,8 mm. Bioklasti mikrogastropoda, ponekad sačuvani u celosti, variraju u veličini od 0,4 do 1 mm. Njihove komore su zapunjene kristalastim kalcitom ili su nezapunjene, što dalje prouzrokuje poroznost tipa kalupa. Česti fragmenti makrofaune – bioklasti školjki, javljaju se u ovalnim oblicima, veličine oko 0,5 mm, sa ljuštrom od fibroznog kalcita, dok je unutrašnjost ispunjena krupnokristalastim kalcitom.



Sl. 46. Fotomikrografije strukturnih varijeteta *grainstone* korišćenih za gradnju BT: a, d, f) algalni biosparit sa fosilnim ostacima litotamnijskih algi različitih dimenzija preseka – uzorak 42, 43 i 44; b) ovalne do elipsoidalne forme algalnih fragmenata, sa komoricama ispunjenim spari kalcitom – uzorak 34; c) klastična (terigena) komponenta predstavljena odlomcima stena i monomineralnim zrnima kvarca i feldspata u *grainstone* – uzorak 35; e) raznovrstan alohem – bioklasti (algalni fragmenti i presecci foraminifera) u peskovitom *grainstone* – uzorak 7

Klastična (terigena) komponenta je predstavljena odlomcima stena i monomineralnim zrnima kvarca i feldspata (Sl. 46c, e). Odlomci stena su predstavljeni rožnacima i kvarcitima, uglastih do subuglastih formi, veličine najčešće oko 0,8 mm. Kvarc i feldspati su uglasti i sitnozrniji, prosečne veličine 0,1-0,4 mm. Sadržaj terigene komponente u algalnim biosparitima ne prelazi 10 % vol. stene.

Vezivo je predstavljeno mikrosparitskim, do češće sparitskim cementom. Prisustvo mikrosparita do sparita u istom uzorku ukazuje na različiti stepen rekristalizacije.

Oobiospariti, biospariti i intrabiospariti su varijeteti izdvojeni prema vrsti dominantnog alohema koji preovlađuje u steni (oolit, bioklast, intraklast). Oobiospariti su mikrofacija u kojoj, pored fragmenata fosila ili celih mikrofosila, dominiraju ooliti (ooidi) loptastih tela radijalno koncentrične građe. U jezgrima oolita najčešće se javljaju terigena zrna (kvarc, feldspati, odlomci stena)

obavijena tankim prstenom radijalno koncentrične strukture, veličine do 0,4 mm, ali često i sa ispranim nukleusom (Sl. 46b). Prstenovi ooida su često limonitirani. Ooliti se javljaju u podređenim količinama i u svim ostalim mikrofacijama i najčešće su dobro sortirani sa veličinama koje variraju od 0,2 do 0,6 mm ili se javljaju u krupnim onkoidima veličina i do 1,5 mm. Krupni onkoidi su nastali inkrustacijom više manjih onkoida i često sadže fragmente bioklasta ispunjene krypto do mikrokristalastim kalcitnim cementom.

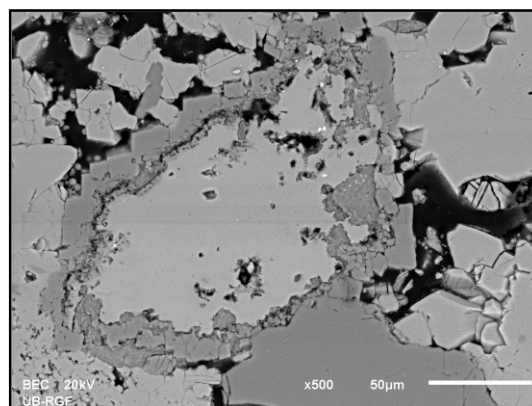
Prema internoj strukturi, intraklasti su prosti i složeni. Složeni intraklasti su nepravilnih do sočivastih formi, veličine 1-2 mm. Po sastavu odgovaraju biomikritima. U intraklastima je takođe prisutna i terigena komponenta u vidu uglastih zrna kvarca. Prosti intraklasti su mikritskog sastava, uglasti do subzaobljeni, dimenzija najčešće oko 0,5 mm.

Pored intraklasta, prisutna je raznovrsna bioasocijacija uz varijabilno učešće ljušturica foraminifera, čije dimezije variraju među uzorcima. Najčešće su dobro očuvane, izgrađene od kriptokristalastog kalcita – mikrita, a komorice zapunjava spari kalcit mozaičnog tipa srastanja. Ponekad se po obodu foraminifera zapaža ranodijagenetski vlaknasti cement. Osim foraminifera, prisutni su i bioklasti drugih vrsta: briozoe, gastropodi, ehinodermati i školjke (Sl. 47e). Bioklasti, posebno gastropode, obično su dobro sačuvane građe sa komoricama najčešće zapunjenim krupnijim kalcitom. Pločice ehinodermata često se karakterišu sintaksijalnim rubnim cementom. Zajednička karakteristika intraklasta i bioklasta je jaka mikritizacija uz često formiranje kortoida.

U ovoj grupi stena markantno je i prisustvo mikritski peloidnih formi, dimenzija do 0,15 mm, bez jasno koncentrične građe, kriptokristalaste interne strukture (Sl. 46f). I u ovim mikrofacijama je prisutna terigena komponenta predstavljena uglastim zrnima kvarca, plagioklasa, rožnaca i kvarcita veličine od 0,3 do 0,8 mm.

Potrebno je istaći da je u manjem broju ispitivanih uzoraka, pored minerala kalcita, registrovano i prisustvo minerala dolomita čiji su pravilni romboedarski kristali razvijeni po obodu alohema ili pornom prostoru (Sl. 47). Ortohem je predstavljen sparitom. Proces cementacije ovih stena započeli su taloženjem ranodijagenetskog vlaknastog kalcita, koji se često uočava po rubovima alohema, a kasnije je cementacija nastavljena izlučivanjem izometričnog kalcita u intrapartikularnim prostorima i pornim prostorima. U pojedinim stenama, u ortohemu se zapažaju relikti mikrita koji je procesom rekristalizacije prešao u mikrosparit i sparit. Veličina kristala kalcita varira, od jako sitnih sa dispergovanom organskom materijom i limonitskom komponentom, do krupnih bistrih kristala dimenzija preko 0,5 mm i više (Sl. 48).

Procesi karakteristični za *grainstone* faciju su rastvaranje i sekundarna limonitizacija, a visok stepen rekristalizacije, u pojedinim uzorcima, onemogućio je precizno definisanje alohema. Proces rastvaranja su menjali i poroznost stene, inicirali stvaranje inter- i intrapartikularnih pora, a kasnije i stvaranje sekundarne poroznosti tipa pukotina i šupljina. Takođe je markantna česta limonitizacija koja obavija bioklaste, prožima sparitski cement ili zapunjava pore.



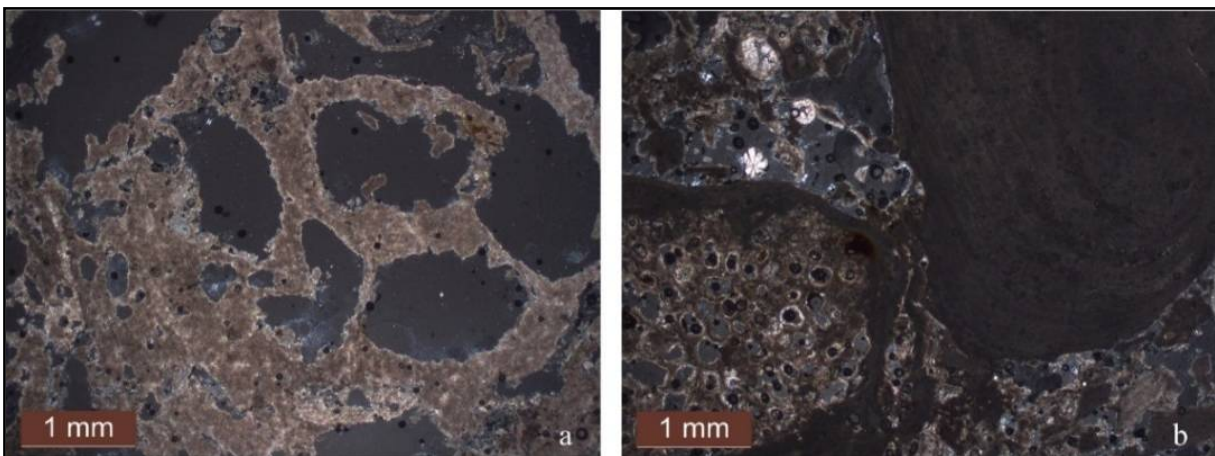
Sl. 47. BSE snimak romboedarskih kristala dolomita oko alohema u *grainstone* (uzorak 34)



Sl. 48. Krupni kristali sparikalcita u uzorku oobiosparita (uzorak *grainstone* sa južne fasade Kralj kapije)

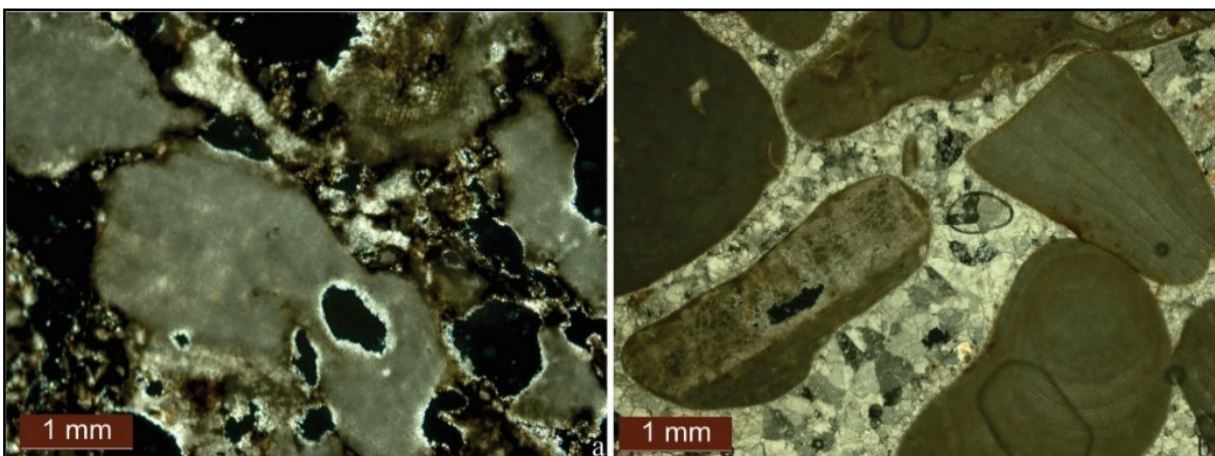
12.2.2. Algalni rudstone

Optičkom analizom uzoraka makroskopski determinisanih kao algalni *rudstone*, ugrađenih u fasade kapija Beogradske tvrđave, kao i njima ekvivalentnih uzoraka odabranih za eksperimentalna istraživanja (Tabela 4), primenom Folkove klasifikacije, ovi alohemosparitski krečnjaci su determinisani kao **algalni biosparruditi**, retko **biolititi**. Mineraloški su izgrađeni od kalcita, a u strukturnom smislu, homogenog su sastava, tj. izgrađeni od algalnog alohema, jače ili slabije konsolidovanog mikrosparitskim do sparitskim cementom (Sl. 49). Jedinstvena strukturna karakteristika ispitivanih uzoraka ove mikrofacije jeste slaba konsolidacija (Sl. 49a), odnosno dominantno prisustvo bioklasta slabo vezanih mikrosparitskim do sparitskim cementom. Od alohema najzastupljeniji su fosilni ostaci crvenih algi (*Lithotamnium ramisissimum*) koji se javljaju u obliku polomljenih fragmenata, nodularnih i granastih formi, dimenzija od 0,5 mm do preko 3 mm (Sl. 49b). Fragmenti veličine preko 2 mm prisutni su u više od 10 % vol. stene, što steni daje ruditski karakter. Algalni alohem je mikritskog sastava sa očuvanom mrežastom građom pravougaonih komora.



Sl. 49. Fotomikrografije algalnih *rudstone*: a) algalni skelet u slabokonsolidovanom *rudstone* – uzorak 38; b) mrežasta građa alganog fragmenta u *rudstone* – uzorak 8

Često se u njima zapažaju elipsoidne šupljine zapunjene spari kalcitom. Osim algalnih fragmenata, u steni se javljaju i fragmenti skeleta briozoa, lamelarne građe ispunjene spari kalcitom. Osim navedenih vrsta, javljaju se i retke foraminifere, veličine do 0,4 mm. Po zidovima alohema, kao i u šupljinama, redovno se zapaža limonitizacija. Konsolidacija stene varira, od nepotpuno konsolidovanih vrsta, slabo vezanih sa retko prisutnim vezivom – limonitisanim sparitom (Sl. 50a), često rastvorenim i ispranim, do potpuno vezanih spari cementom (Sl. 50b).



Sl. 50. Limonitska komponenta deponovana po zidovima pora algalnog *rudstone*; a) slabokonsolidovani algalni *rudstone* (Južna fasada Kralj kapije; Arhiva ZZSKGB); b) gusto cementovan algalni *rudstone* – sparitski cement (fasada Zindan kapije; Arhiva ZZSKGB)

12.2.3. Nečisti rudstone

Posebna mikrofacija kalkrudita predstavljena je mikrofacijom najčešće biomikrosparita ili intrabiosparita ali sa markantnim prisustvom terigene komponentne – šljunkovite do peskovite frakcije usled čega su ove stene izdvojene kao poseban strukturni varijetet (Sl. 51a). Mineraloški su takođe dominantno izgrađeni od kalcita, ali prisustvo klastične frakcije prelazi 10 % vol. stene, a veličina klasta varira od 0,2 mm (klasti kvarca, feldspata, liskuna) do veličine litoklasta preko 2 mm (kvarciti, rožnaci i dr. Sl. 51b,c). U pogledu alohema nema bitnih razlika u odnosu na prethodno opisane mikrofacije *grainstone*.

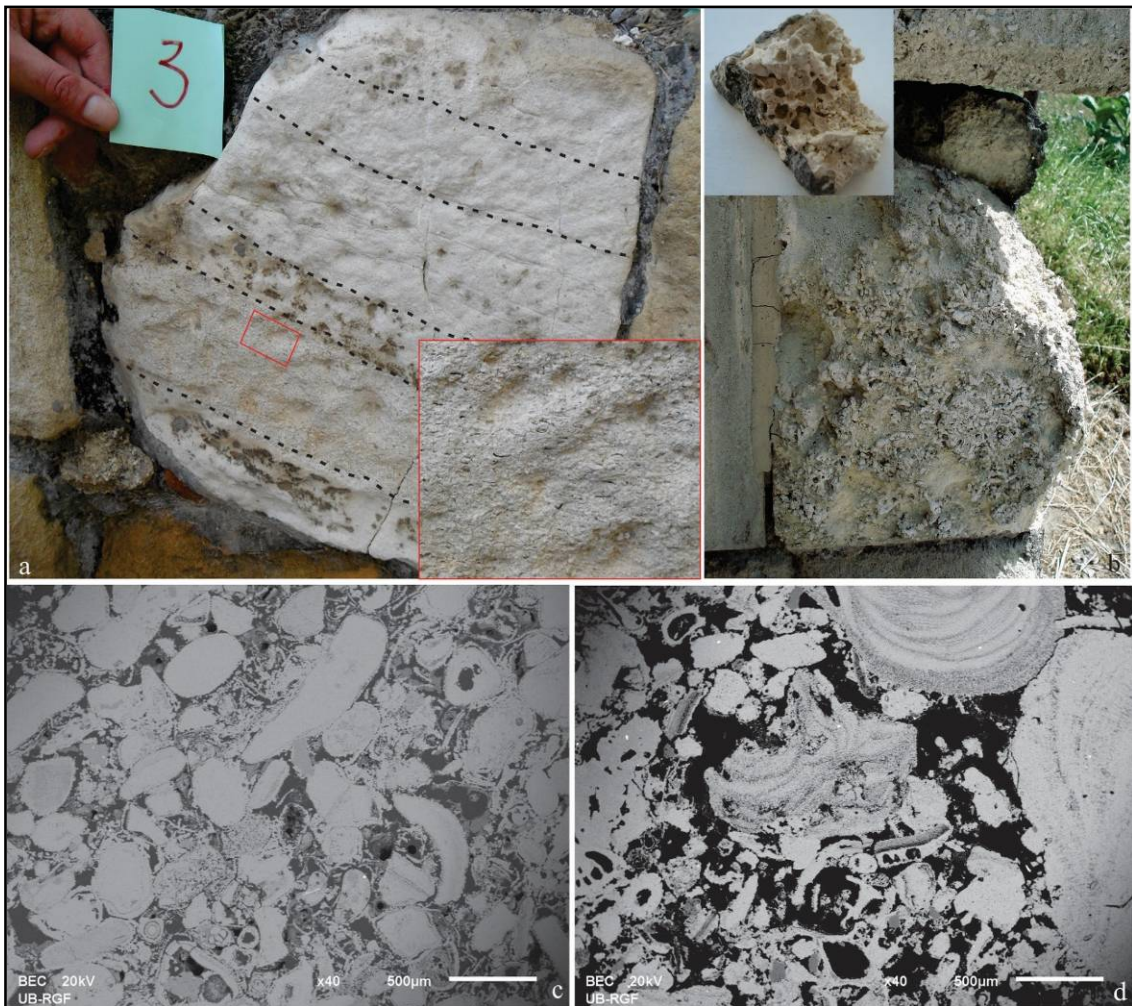


Sl. 51. Nečisti *rudstone*; a) makroskopski izgled nečistog *rudstone* unutrašnje kapije Karla VI; b) krupan litoklast sa bioklastima u nečistom *rudstone* - uzorak 36 južne fasade Mračne kapije; c) klasti kvarcita i kvarca u nečistom *rudstone* - severna fasada Mračne kapije (Arhiva ZZSKGB)

12.2.4. Teksturane karakteristike *grainstone* i algalnih *rudstone*

Ispitivane krečnjake karakterišu sledeći teksturni oblici: homogena tekstura, slojevitost, laminacija i poroznost. *Grainstone* se odlikuju homogenom, kompaktnom teksturom ali i često prisutnom tankoslojevitom teksturom sa karakterističnim smenjivanjem slojeva različite debljine i sastava (Sl. 52a). Osim razlike u debljini slojeva, koja varira od 1 cm do 10 cm, razlike su uočene i u internom sastavu slojeva. Ta razlika se ogleda u veličini alohema, kao i u gustini pakovanja odnosno, odnosu alohem:ortohem. Količina veziva u mikrofacijama *grainstone* ukazuje da su to konsolidovane stene sa poroznošću tipa kalupa i često prisutnim zatvorenim porama nastalim kao posledica ispadanja alohema (Sl. 52c).

Za razliku od *grainstone*, gde je dijageneza kompletno završena, odnosno mikrosparitski do sparitski cement u potpunosti ispunjava prostor između alohema, *rudstone*, a posebno algalni *rudstone* su nedovoljno očvršle/litifikovane stene, gde je ranodijagenetski sparit istaložen samo po ivicama alohema (Sl. 52b). To je uticalo da su algalni *rudstone* izrazito porozne stene. Definisani su sledeći tipovi poroznosti: interpartikularna, intrapartikularna, poroznost tipa kalupa kao i sekundarni tip poroznosti – šupljine (Sl. 52d).



Sl. 52. Teksturne karakteristike facija krečnjaka ugrađenih u kapije Beogradske tvrđave: a) tankoslojevitost *grainstone* u fasadi Leopoldove kapije; b) šupljikava tekstura algalnog biosparudita u fasadi kapije Karla VI (Arhiva ZZSKGB); c) BSE snimak pornog prostora *grainstone* – uzorak 42; d) BSE snimak pornog prostora algalnog *rudstone* – uzorak 41

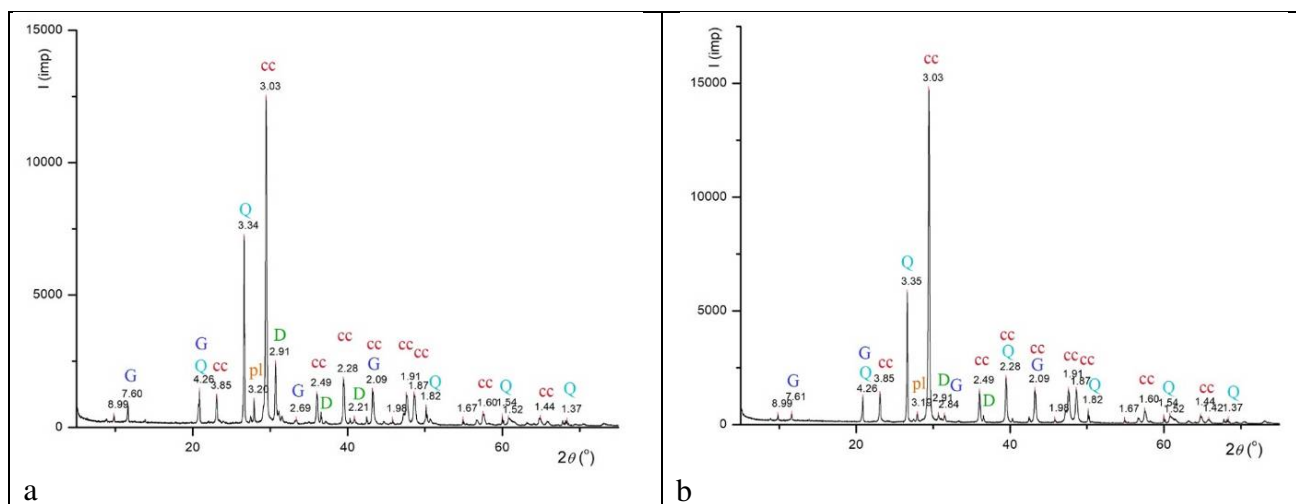
12.3. Hemijske karakteristike ugrađenih stena

Sadržaj glavnih oksida, CaO i MgO u ispitivanim karbonatnim stenama, određen je kompleksometrijski, a rezultati su prikazani u tabeli 8. Među ispitivanim uzorcima, dominantno učesće imaju hemijski čisti krečnjaci, sa sadržajem karbonata (CaCO_3) od 91,41 do 96,27 %. Sadržaj nerastvornog ostatka u četiri ispitivana uzorka, varira od 11,12 do 23,75 %, što klasifikuje ove stene u grupu peskovitih krečnjaka (prefiks peskovit je dodeljen na osnovu rezultata optičke analize koja je potvrdila prisustvo terigene – peskovite komponente). Samo jedan uzorak je klasifikovan kao nečisti dolomitski krečnjak usled visokog prisustva MgO, odnosno minerala dolomita (12,72 %). U svim ispitivanim uzorcima, sadržaj organske materije je izuzetno nizak i varira od 0,03 do 0,08 %.

Prisustvo dolomita u uzorcima 34 i 37 je potvrđeno i rendgenskom analizom (Sl. 53). Difraktogrami ukazuju da je kalcit glavna mineralna faza (078-4615; ICDD PDF Standard), a da osim prisutnog dolomita (074-7800) u uzorku 34 i Mg-kalcita (089-1304) u uzorku 37, stene redovno sadrže kvarc (087-2096) i feldspat-albit (009-0466). Značajno je istaći da je registrovano prisustvo male količine minerala gipsa (076-8728) u oba uzorka, koji je svakako sekundarni produkt degradacije krečnjaka.

Tabela 8. Sadržaj oksida i minerala dolomita/kalcita (tež. %) u ispitivanim stenama

Br. uzorka	CaO	MgO	kalcit	dolomit	ukupni karbonat	OM	ner. ostatak	vrsta stene
8	51,47	0,58	92,90	/	92,90	0,07	7,03	krečnjak
11	53,42	0,51	96,27	/	96,27	0,07	3,66	krečnjak
15	50,70	0,78	91,88	/	91,88	0,07	8,05	krečnjak
23	51,48	0,64	93,04	/	93,04	0,07	6,89	krečnjak
34	38,90	2,76	62,55	12,72	75,27	0,06	24,67	nečisti dolomitski krečnjak
35	42,04	0,66	76,22	/	76,22	0,03	23,75	nečisti krečnjak
37	45,36	0,40	83,69	/	83,69	0,08	16,23	nečisti krečnjak
38	51,38	0,46	92,55	/	92,55	0,06	7,39	krečnjak
39	48,36	0,53	87,27	/	87,27	0,03	12,7	nečisti krečnjak
40	52,42	0,97	95,31	/	95,31	0,04	4,65	krečnjak
41	52,93	0,32	95,06	/	95,06	0,05	4,89	krečnjak
42	50,38	1,31	86,70	6,01	92,71	0,08	7,21	krečnjak
43	49,30	0,45	88,81	/	88,81	0,07	11,12	nečisti krečnjak
44	51,09	0,13	91,42	/	91,42	0,06	8,52	krečnjak



Sl. 53. Difraktogrami mineralnih faza: a) nečistog dolomitskog krečnjaka - uzorak 34; b) nečistog krečnjaka - uzorak 37. Legenda: cc – kalcit; D – dolomit; Q – kvarc; pl – plagioklas; G – gips

13. FORME VREMENSKOG RASPADANJA UGRAĐENIH KREČNJAKA

U cilju definisanja oblika vremenskog raspadanja mikrofacija krečnjaka ugrađenih u kapije Beogradske tvrđave, izvršeno je detaljno mapiranje fasada Mračne kapije i kvantitativna evaluacija stanja površine ugrađenih kamenih blokova. Dobijeni rezultati su potom korelisani sa stanjem kamenih blokova na drugim odabranim kapijama Beogradske tvrđave.

Mapiranje JI i SZ fasade Mračne kapije i registrovanje tipa, intenziteta i distribucije formi vremenskog raspadanja ugrađenih kamenih blokova (Tabela 5) omogućilo je karakterizaciju degradacije krečnjaka prema vrsti i intenzitetu raspadanja i prognozu budućeg stanja kamena.

Rezultati mapiranja ukazuju na širok opseg tipa i intenziteta raspadanja ugrađenih krečnjaka. Identifikovane su sve četiri glavne grupe formi raspadanja:

1. Gubitak kamenog materijala,
2. Dekoloracija/naslage-inkrustacije,
3. Odvajanje kamenog materijala,
4. Pukotine/deformacije.

13.1. Intenzitet formi raspadanja

13.1.1. Gubitak kamenog materijala

Gubitak kamenog materijala se najčešće javlja kao dubinsko i reljefno raspadanje, samo mestimično kao komadasto odvajanje.

Dubinsko raspadanje se manifestuje gubitkom gradivnih komponentni kamena, kao posledice odvajanja površinske kore različite debljine ili ljuške paralelno spoljašnjoj površini ugrađenog elementa, ređe usled iverastog odvajanja. Na JI fasadi Mračne kapije, dubinsko raspadanje jakog i veoma jakog intenziteta, javlja se pretežno na blokovima *grainstone* (Sl. 55a). U delu fasade iznad unutrašnjeg luka, dubinsko raspadanje na blokovima *grainstone* je umerenog do veoma jakog intenziteta, dok je sa zapadne strane nižeg intenziteta, pretežno slabog do umerenog, uz sporadično izdvajanje blokova višeg intenziteta (Sl. 57). Blokovi algalnog *rudstone* sa dubinskim raspadanjem kao posledicom gubitka tanje crne kore, koncentrisani su u zoni profilisanog portala i gornjoj zoni unutrašnjeg luka, a intenzitet je u intervalu od umerenog do veoma slabog (Sl. 54b). Na retko ugrađenim blokovima peskovitog *rudstone*, dubinsko raspadanje je veoma jakog intenziteta (Sl. 54c).

Na SZ fasadi, dubinsko raspadanje usled odvajanja kora ili ljuški prisutno je na sva tri varijeteta krečnjaka, ali je dominantnije na blokovima *grainstone* (Sl. 58). Najzastupljenije je u umerenom do jakom intenzitetu. U manjoj meri, na blokovima algalnog *rudstone*, prisutno je dubinsko raspadanje jakog i veoma jakog intenziteta usled iverastog odvajanja komponenti kamena.

Reljefno raspadanje je podjednako prisutno na blokovima *grainstone* i algalnog *rudstone*. Blokovi *grainstone* se odlikuju formama zaobljavanja, alveolarnog i diferencijalnog raspadanja, dok je za blokove algalnog *rudstone* karakteristično reljefno raspadanje usled ispiranja i gubitka komponenti kamena. Na JI fasadi, alveolizacija i diferencijalno raspadanje prisutni su na blokovima krečnjaka kao posledica zrnaste dezintegracije nakon odvajanja površinske kore (Sl. 55a, b). Locirani su u zoni unutrašnjeg luka i iznad njega, u intenzitetima od umerenog do veoma jakog raspadanja (Sl. 57). Na blokovima algalnog *rudstone*, reljefno raspadanje u vidu zaobljavanja uglova i ivica usled ispiranja komponenti kamena, umerenog je do visokog intenziteta (Sl. 55c). Prisutno je u nižim zonama unutrašnjeg luka i u završnom vencu.



Sl. 54. Dubinsko raspadanje krečnjaka Mračne kapije: a) blokovi *grainstone* iznad unutrašnjeg luka II fasade zahvaćeni intenzivnim dubinskim raspadanjem i sa ostacima površinske kore/ljuske; b) algalni *rudstone* u gornjoj zoni zapadnog dela II fasade; c) dubinsko raspadanje peskovitog *rudstone* u unutrašnjem luku zapadne strane II fasade sa ovalnim šupljinama antropogenog porekla

Na SZ fasadi je najzastupljenije alveolarno i diferencijalno raspadanje *grainstone* umerenog i jakog intenziteta (Sl. 57). Sledi raspadanje usled gubitka kamenih komponenti u umerenom intenzitetu na sva tri varijeteta krečnjaka. Reljefno raspadanje u vidu zaobljavanja, pretežno umerenog do slabog intenziteta, javlja se na blokovima *grainstone* i dominantnije je sa istočne strane ove fasade. Na istoj strani prisutno je i ispiranje komponenti algalnog *rudstone* umerenog intenziteta (Sl. 55d).

Komadasto odvajanje je na obe fasade zastupljeno u manjem obimu u odnosu na dubinsko i reljefno raspadanje. Na II fasadi se najčešće javlja u formi gubitka fragmenata u ivičnim zonama blokova i umerenog je do slabog intenziteta. Ova forma raspadanja je podjednako zastupljena na blokovima *grainstone* i algalnog *rudstone*, ujednačeno prisutna na celoj fasadi (Sl. 56). Komadasto odvajanje jakog i veoma jakog intenziteta, usled konstrukcionih i neprepoznatljivih faktora, javlja se u gornjim zonama II fasade. U zapadnom delu ove fasade, registrovan je nedostatak pet krajnjih blokova u završnom vencu (Sl. 57).

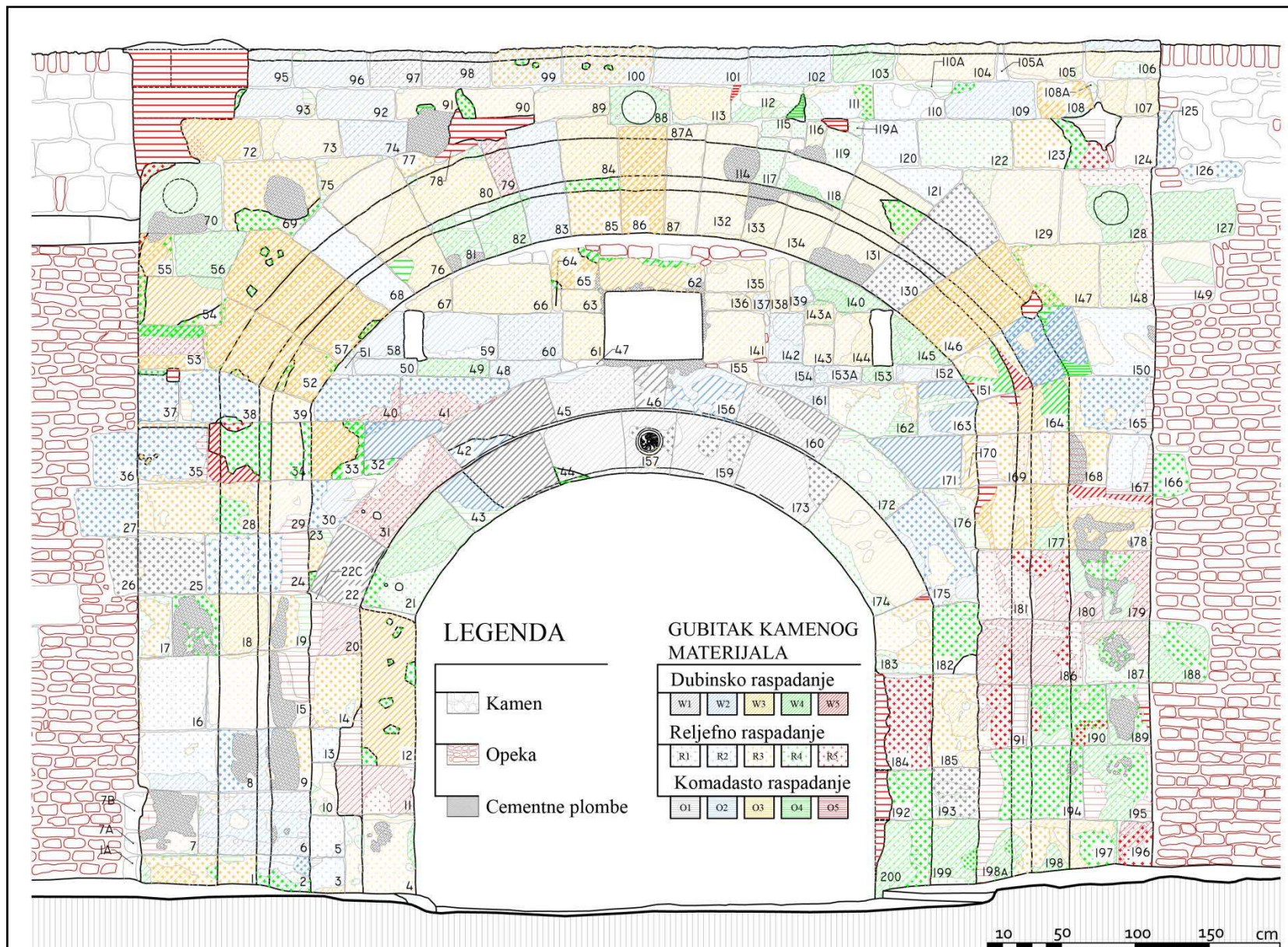
Na SZ fasadi komadasto odvajanje je morfološki i prostorno zastupljeno na isti način kao i na II fasadi. Uglavnom je slabog do umerenog intenziteta, bez obzira na litotip kamena, uz retko prisutno komadasto odvajanje jakog i veoma jakog intenziteta usled konstrukcionih i neprepoznatljivih faktora (Sl. 57).



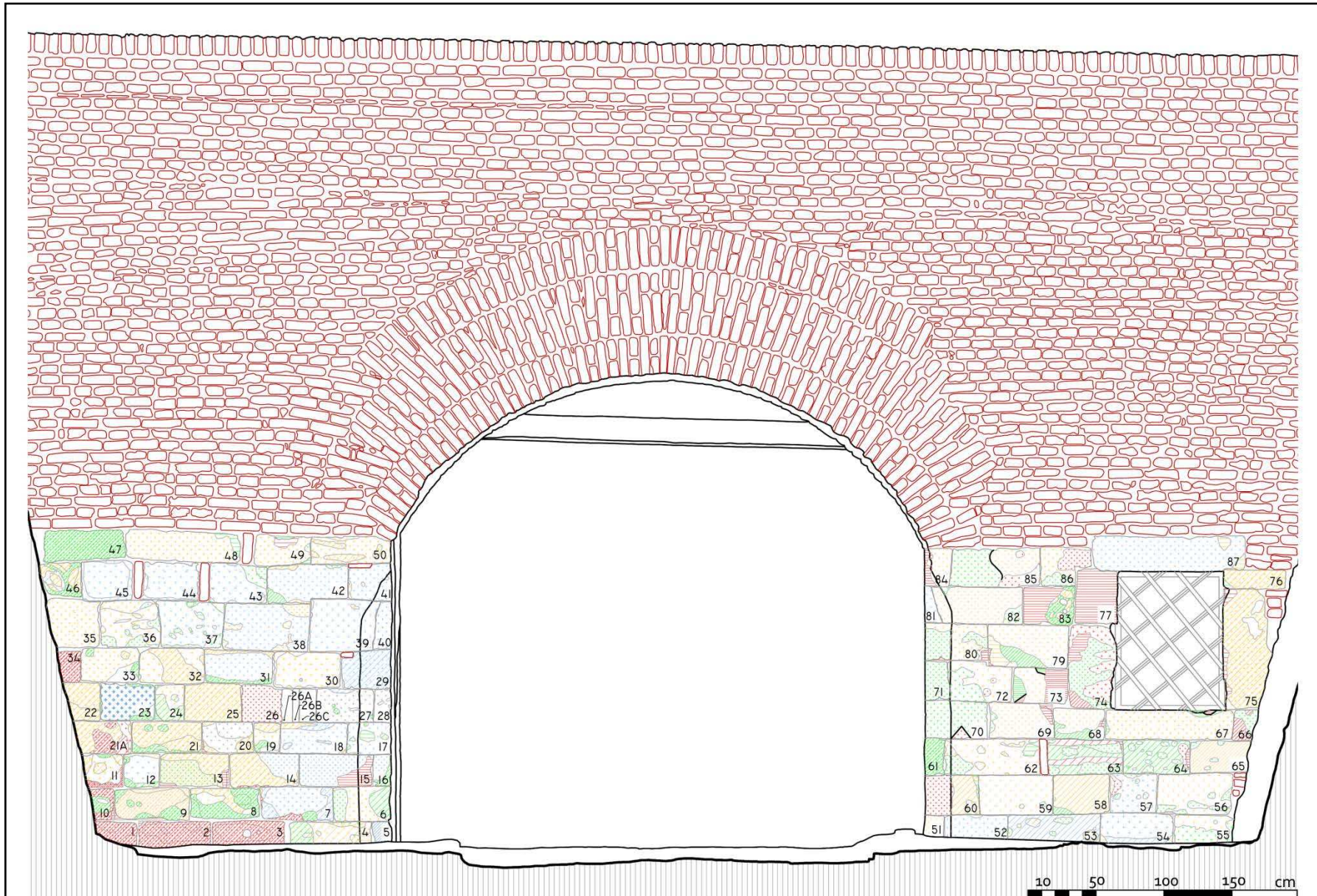
Sl. 55. Reljefno raspadanje krečnjaka Mračne kapije: a) alveolizacija bloka *grainstone* u unutrašnjem luku JI fasade; b) diferencijalno raspadanje kod *grainstone* sa istaknutim otpornijim žicama i ostacima crne kore u zoni profilisanog portala istočnog dela JI fasade; c) zaobljavanje ivica i uglova algalnog *rudstone* u završnom vencu zapadnog dela JI fasade; d) ispiranje komponenti algalnog *rudstone* na istočnom delu SZ fasade



Sl. 56. Komadasto odvajanje kamenih elemenata krečnjaka SZ fasade Mračne kapije: a) nedostatak ugaonog dela bloka *grainstone* izazvan komadastim fragmentovanjem; b) komadasto raspadanje bloka algalnog *rudstone* jakog do veoma jakog intenziteta



Sl. 57. Mapa formi raspadanja iz grupe 1 - gubitak kamenog materijala – JI fasada Mračne kapije



Sl. 58. Mapa formi raspadanja iz grupe 1 - gubitak kamenog materijala – SZ fasada Mračne kapije (legenda kao na sl. 57)

13.1.2. Dekoloracija/naslage – inkrustacije

Forme raspadanja iz grupe dekolracija/naslage – inkrustacije, javljaju se na fasadama Mračne kapije kao obojenje površine kamena, kore (crne ili svetle), zaprljanost i biološka kolonizacija.

Na JI fasadi forma **obojenja** je registrovana kao hromatska promena samo na površinama blokova *grainstone* (Sl. 59a). Ova forma raspadanja je identifikovana na većem broju blokova *grainstone* JI fasade, dok je na SZ fasadi, njeno prisustvo minorno.

Retki ostaci **crnih kora** podjednako su zastupljeni na obe fasade i relativno ravnomerno raspoređeni na svim njihovim delovima (Sl. 59b, c). Kod *grainstone* JI fasade, crne kore su veoma slabog do slabog intenziteta (pokrivaju < 50 % površine bloka), a njihova debljina je oko 1 mm. Crne kore istog stepena intenziteta, na blokovima algalnog *rudstone*, locirane su pretežno na profilisanom portalu i unutrašnjem luku (Sl. 65). Na SZ fasadi, crne kore koje prate morfologiju kamena, prisutne su isključivo na blokovima *grainstone*, u oba stepena intenziteta (Sl. 66).

Na JI fasadi, **svetle kore** koje prate ili menjaju površinu kamena, javljaju se samo na nekoliko blokova algalnog *rudstone* u profilisanom portalu (Sl. 59b i Sl. 65). Na SZ fasadi, na blokovima *grainstone*, javljaju se svetle kore koje prate morfologiju kamena (Sl. 66), dok je na površinama algalnog *rudstone* ova forma raspadanja zanemarljivo prisutna.

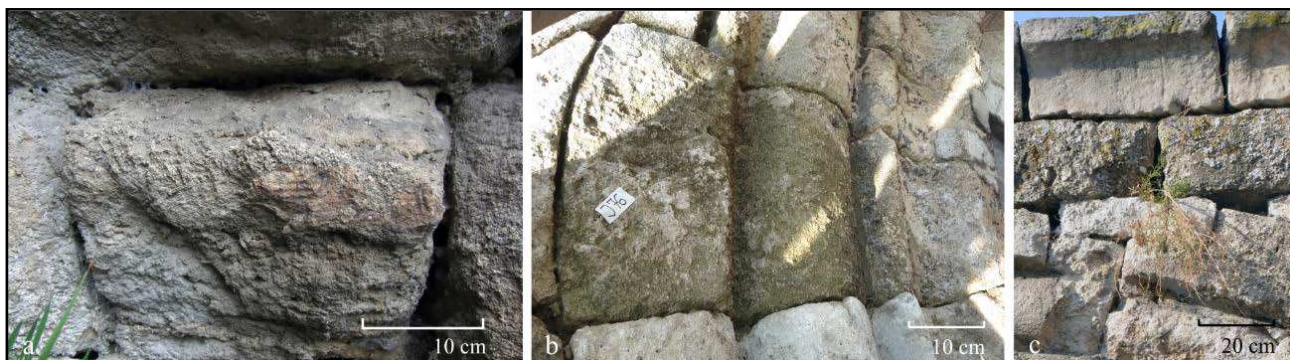


Sl. 59. Forme raspadanja grupe dekolracija/naslage – inkrustacije blokova krečnjaka Mračne kapije: a) obojenje bloka *grainstone* istočnog dela JI fasade; b) ostaci crnih kora na blokovima *grainstone* i algalnog *rudstone* zapadnog dela JI fasade; površine bez kora karakterišu se reljefnim raspadanjem; c) svetle kore na bloku *grainstone* - istočni deo SZ fasade

Zaprljanost se karakteriše naslagama slabo vezanih atmosferskih čestica prašine, čađi, zemlje i prisutna je na površinama blokova u donjim zonama obe fasade (Sl. 60a).

Biološka kolonizacija je prisutna u formi razvoja nižih i viših biljaka. Pojava nižih biljaka u vidu mikroorganizama, uočava se na površini kamenih blokova obe fasade u zoni iznad tla. Na JI fasadi,

mikroflora niskog intenziteta se javlja i na pojedinim blokovima algalnog *rudstone* u luku profilisanog portala (Sl. 60b). Kolonizacija višim biljkama niskog intenziteta se javlja na II fasadi u zoni završnog venca, u praznim – ispranim spojnicama (Sl. 60c).



Sl. 60. Naslage kao forma raspadanja blokova krečnjaka Mračne kapije: a) zaprljanost u donjoj zoni SZ fasade; b) kolonizacija mikroorganizmima na profilisanom luku II fasade; c) rast više biljke iz spojnice među blokovima u gornjoj zoni II fasade

13.1.3. Odvajanje

Odvajanje se javlja u formama zrnaste dezintegracije, ljušpanja, ljuškanja i odvajanja kore sa materijalom kamena.

Zrnasta dezintegracija je prisutna na obe fasade i na svim varijetetima krečnjaka (Sl. 61). Kod algalnog *rudstone* i peskovitog *rudstone* je uglavnom niskog do srednjeg intenziteta. Kod blokova *grainstone*, na istočnoj polovini II fasade i u zoni iznad unutrašnjeg luka, javljaju se blokovi gde zrnasta dezintegracija visokog intenziteta potpuno narušava integritet kamenih blokova (Sl. 62 i 67). Ova forma raspadanja redovno zahvata sve novootvorene površine gde je već prisutno dubinsko i reljefno raspadanje.



Sl. 61. Zrnasta dezintegracija blokova krečnjaka Mračne kapije: a) intenzivna zrnasta dezintegracija bloka *grainstone* u profilisanom luku istočnog dela II fasade; na bloku je prisutno i diferencijalno raspadanje i ostatak površinske kore; b) intenzivna zrnasta dezintegracija algalnog *rudstone* nakon odvajanja crne kore (gornja strelica) uz segregaciju dezintegrisanog materijala (donja strelica) - istočni deo SZ fasade

Ljušpanje, u vidu odvajanja tankih ljušpi (mm dimenzija) paralelnih površini kamena, na II fasadi se javlja na pojedinim blokovima algalnog *rudstone*, dok je na SZ fasadi prisutno i na blokovima *grainstone* (Sl. 63a, b). Uglavnom je umerenog intenziteta (Sl. 67 i 68).

Ljuškanje je zastupljeno na blokovima *grainstone* na istočnoj strani II fasade, sa prosečnom debljinom ljuški od 5 do 15 mm, dok neke prelaze 15 mm (Sl. 63c i 67). Na SZ fasadi ovo je retka forma raspadanja (Sl. 68).



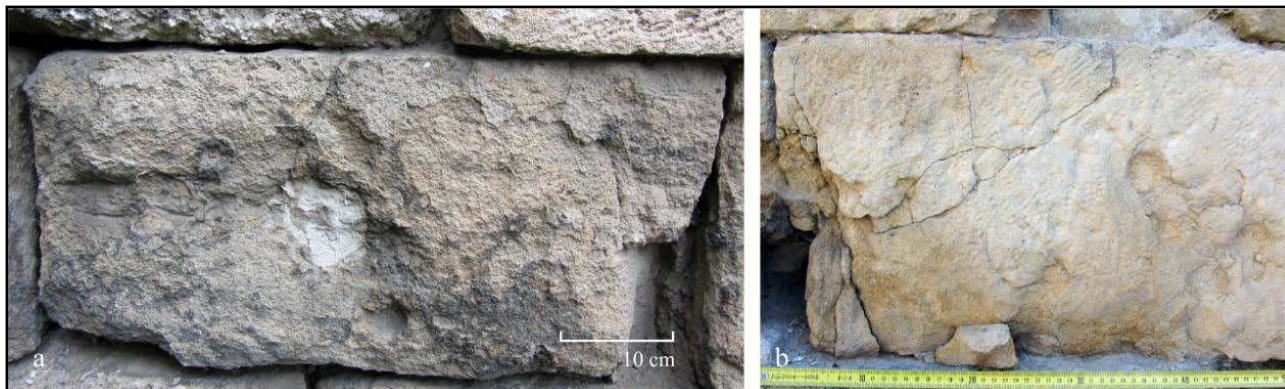
Sl. 62. Narušen integritet blokova profilisanog portala - istočni deo JI fasade; a) intenzivna zrnasta dezintegracija i reljefno raspadanje svih novootvorenih površina *grainstone* nakon odvajanja kora ili ljuski; b) zrnasta dezintegracija i diferencijalno raspadanje ivičnih blokova *grainstone*



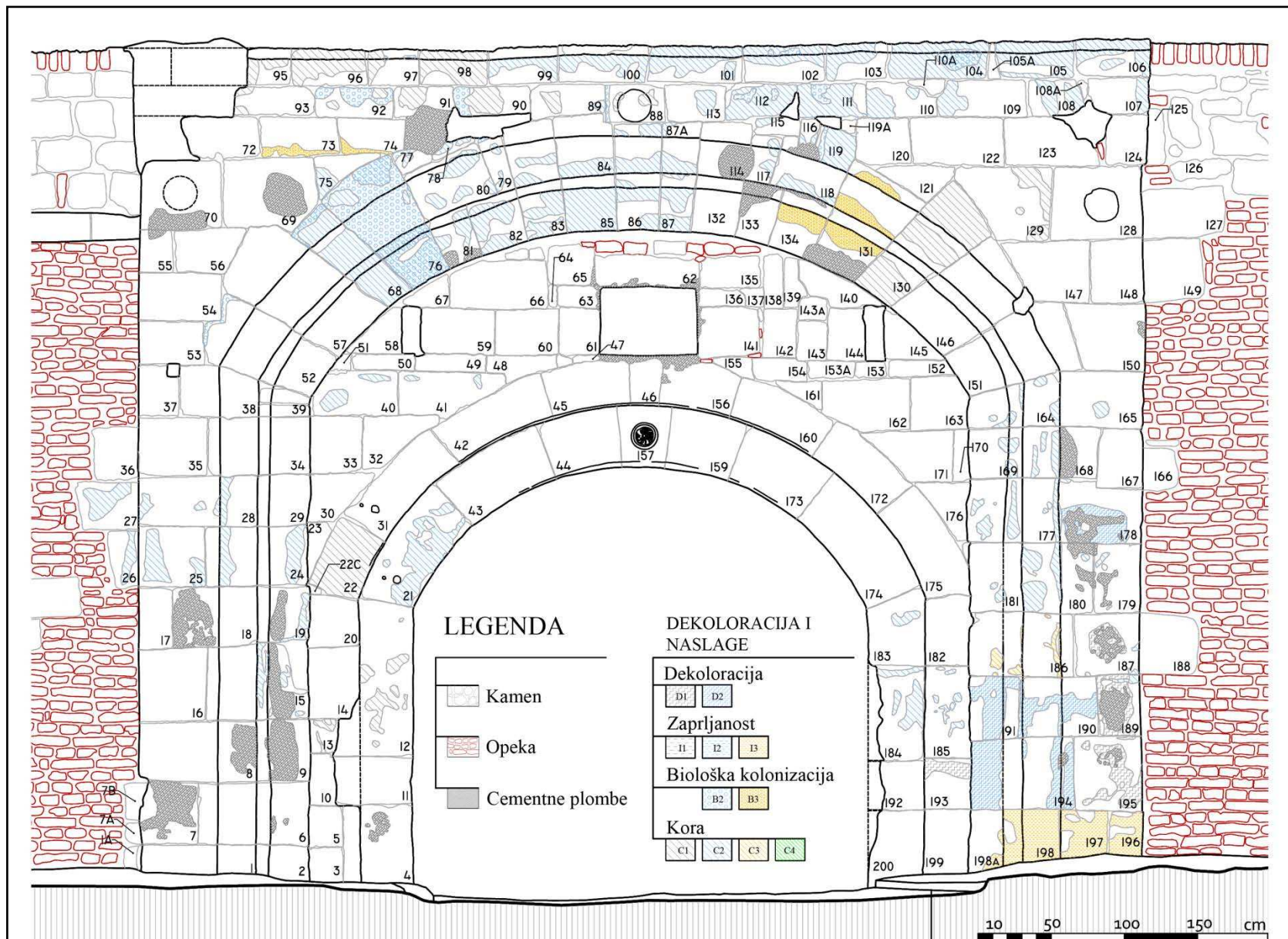
Sl. 63. Degradacija blokova krečnjaka u formi odvajanja: a) ljušpanje *grainstone* istočnog dela SZ fasade; b) ljušpanje algalnog *rudstone* istočnog dela SZ fasade; c) ljuškanje visokog intenziteta blokova *grainstone* sa ostacima crnih kora koje prate morfologiju kamena - istočni deo JI fasade

13.1.4. Pukotine

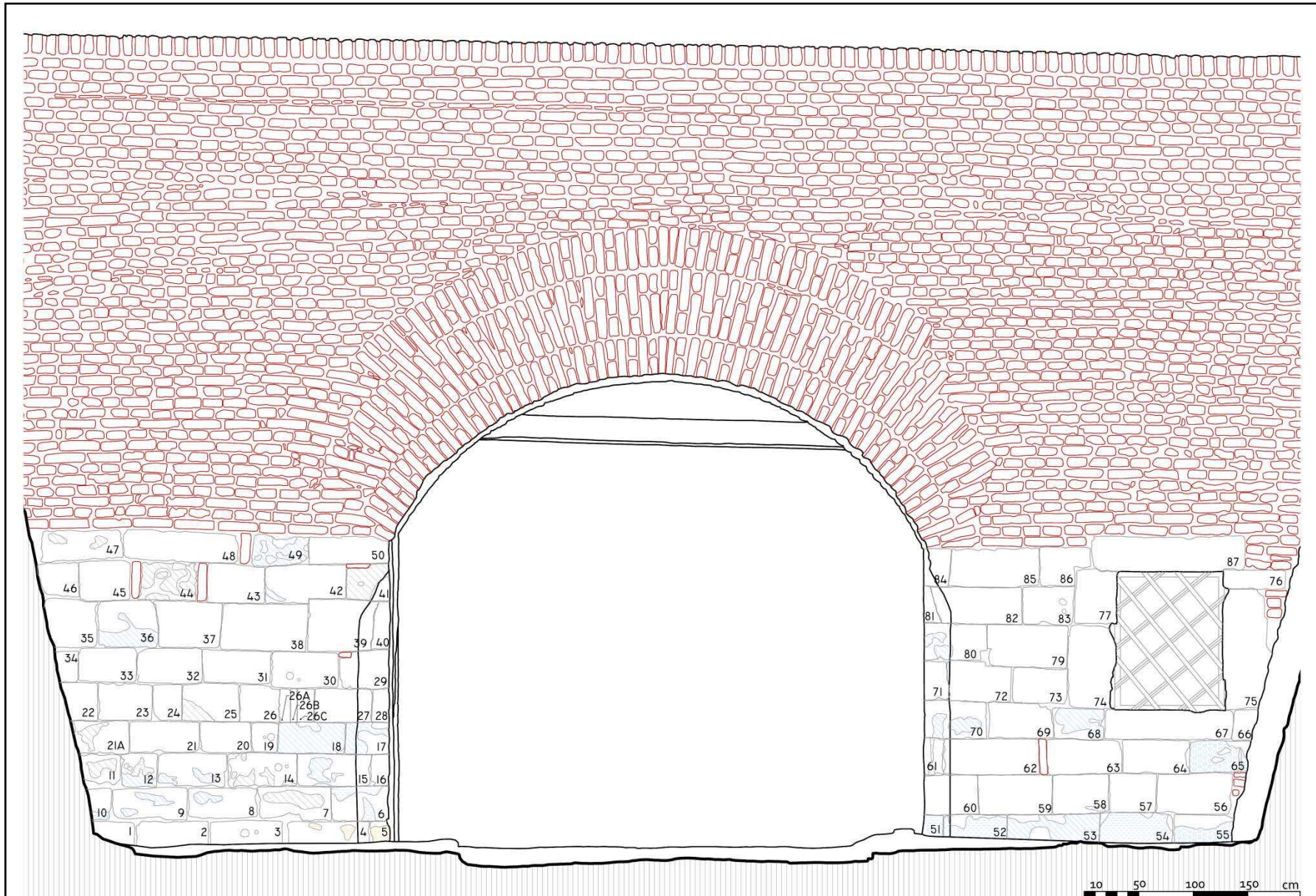
Pukotine su registrovane na pojedinim ugrađenim blokovima krečnjaka sa intenzitetom koji ne narušava strukturni integritet objekta. Pukotine su najzastupljenije na blokovima *grainstone* SZ fasade u oba intenziteta (sa zjapom većim i manjim od 2 mm) (Sl. 64 i 68). Na JI fasadi, u zonama završnog venca i profilisanog portala, sporadično se javljaju pukotine sa zjapom većim od 2 mm (Sl. 67).



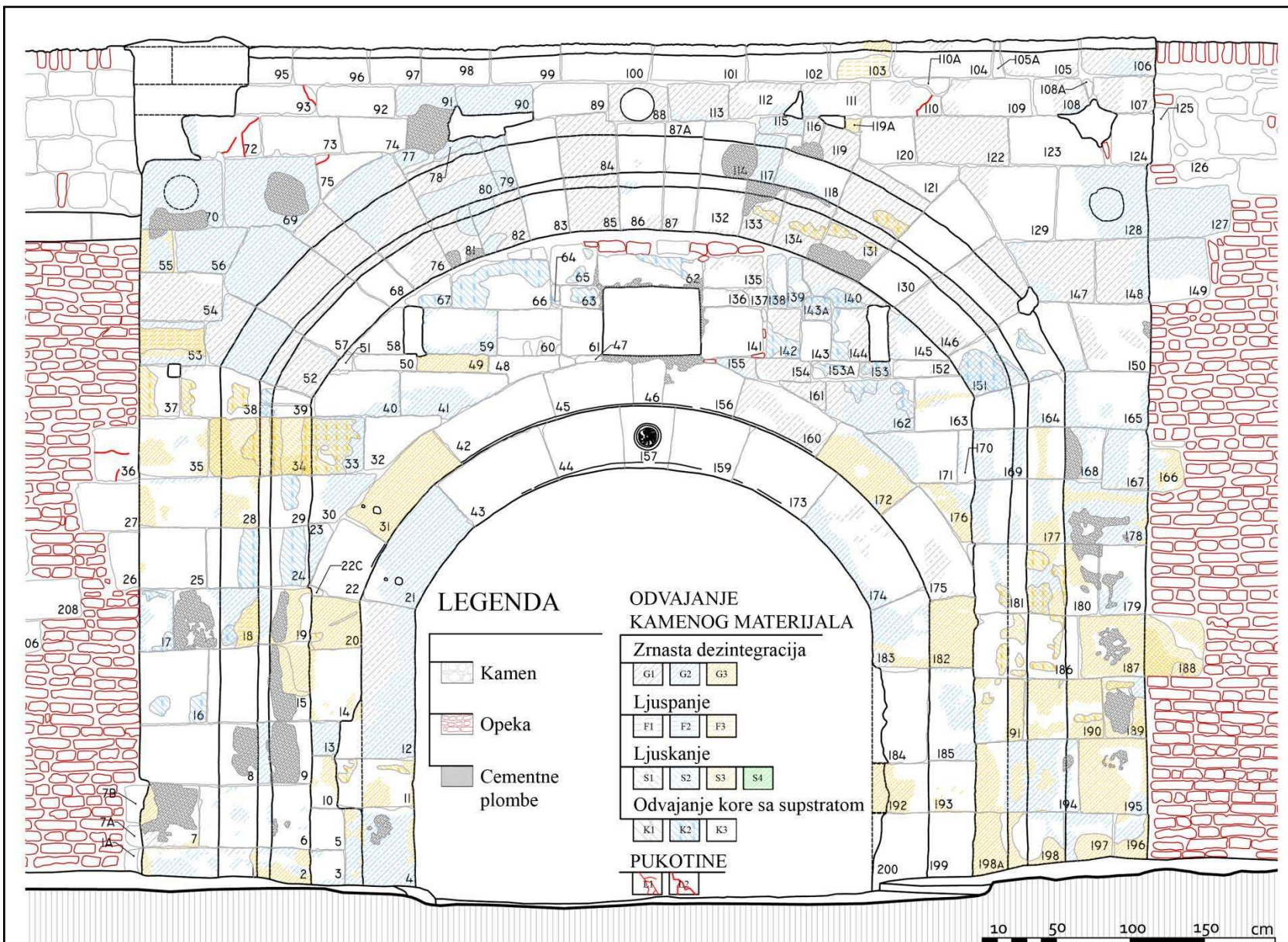
Sl. 64. Pukotine na blokovima krečnjaka zapadnog dela SZ fasade Mračne kapije: a) sa zjapom manjim od 2 mm; b) sa zjapom većim od 2 mm



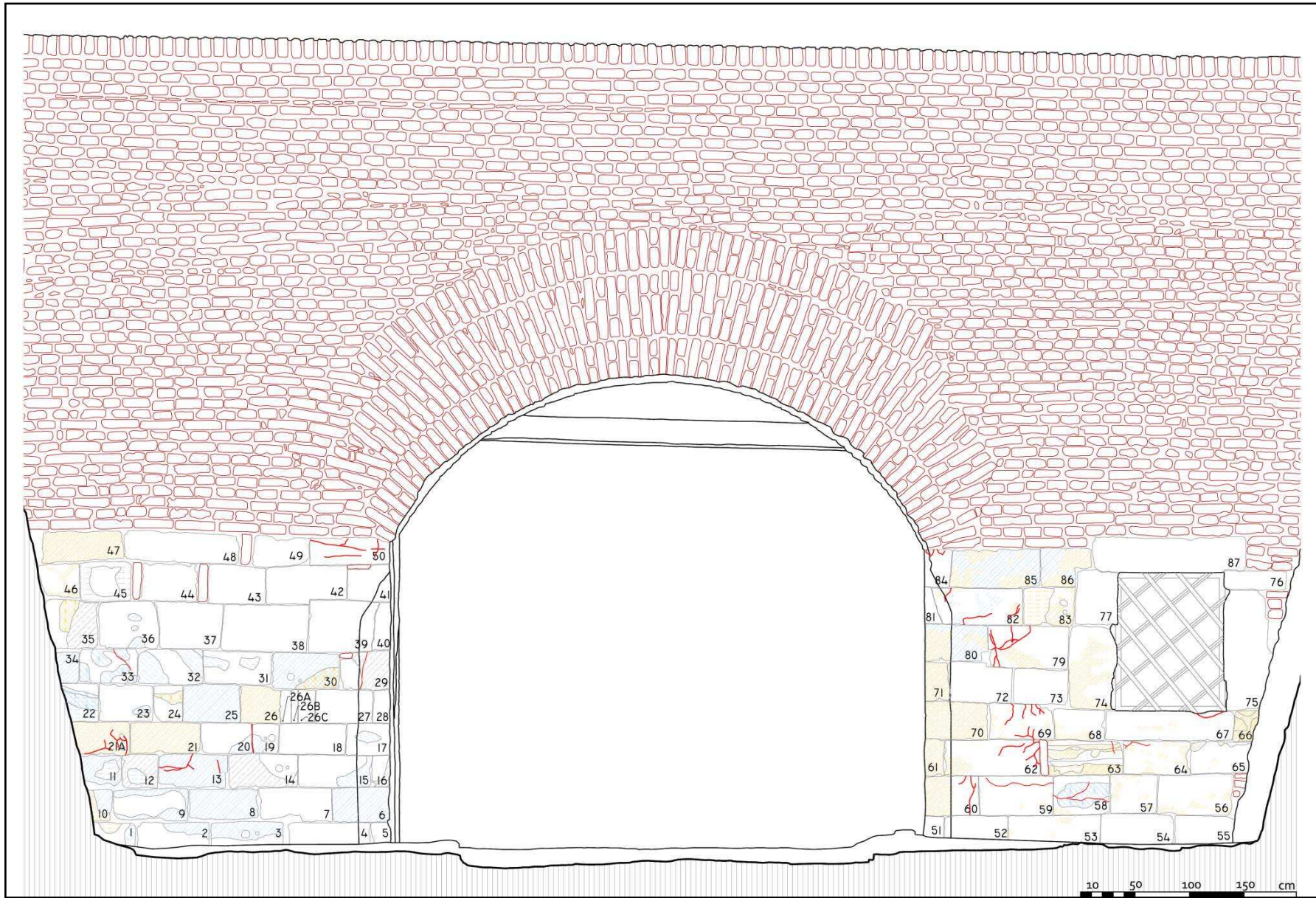
Sl. 59. Mapa formi raspadanja iz grupe 2 - dekolracija i naslage – II fasada Mračne kapije



Sl. 60. Mapa formi raspadanja iz grupe 2 - dekolracija i naslage – SZ fasada Mračne kapije (legenda kao na sl. 65)



Sl. 61. Mapa formi raspadanja iz grupe 3 - odvajanje kamenog materijala i grupe 4 - pukotine – JI fasada Mračne kaprije



Sl. 62. Mapa formi raspadanja iz grupe 3 - odvajanje kamenog materijala i grupe 4 - pukotine – SZ fasada Mračne kapije (legenda kao na sl. 67)

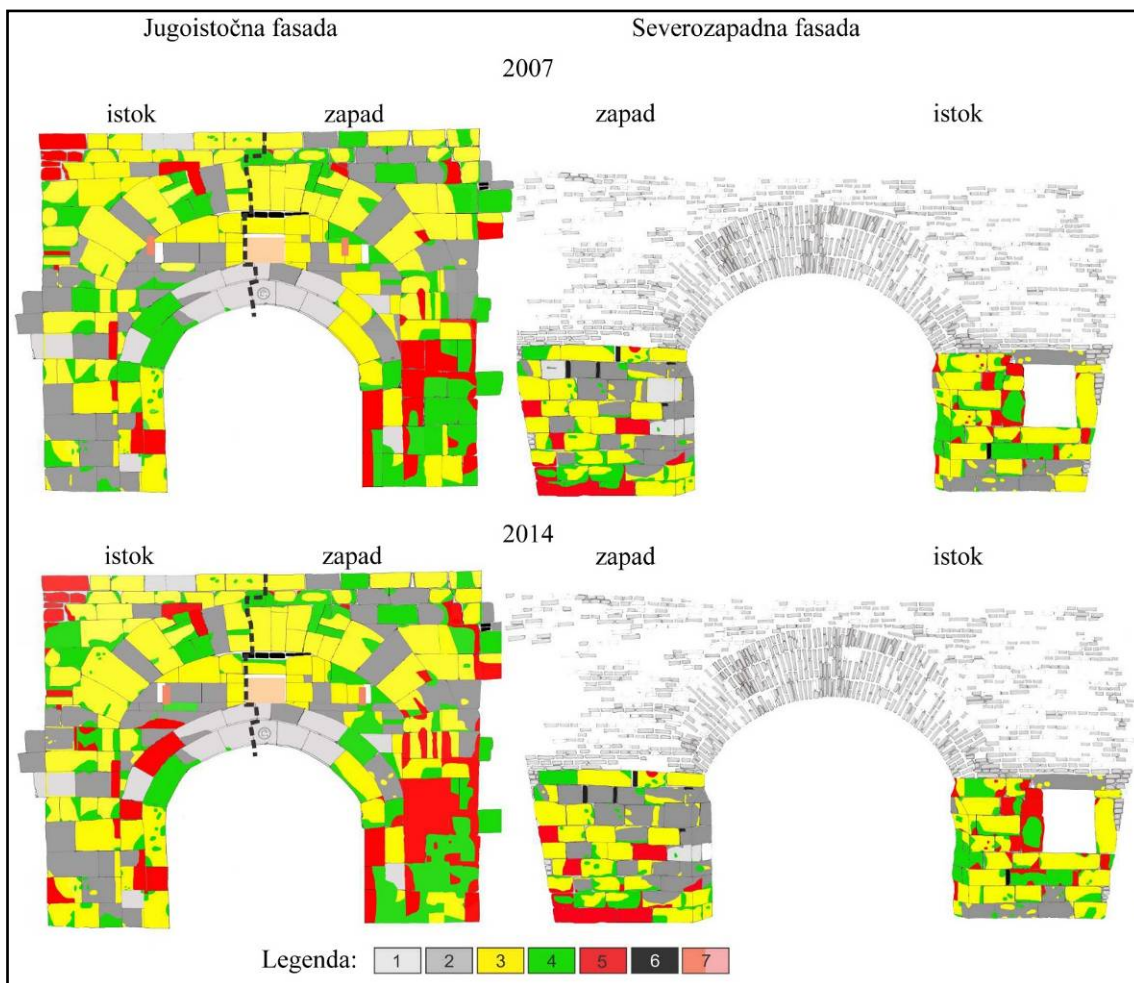
13.2. Kategorije oštećenja

U cilju kvantifikovanja stepena oštećenosti fasada Mračne kapije i dobijanja jedinstvenog grafičkog prikaza rezultata mapiranja, izvršeno je integrisanje intenziteta registrovanih formi raspadanja u definisane kategorije oštećenosti ili oštećenja (Tabela 5). Blokovi kategorije jakog (4) i veoma jakog (5) oštećenja karakterišu se značajnim gubitkom materijala koji narušava prvobitni izgled kamenog elementa. Umerena oštećenja (3) rezultiraju površinskim gubitkom materijala. Na blokovima sa vrlo slabim (2) i veoma slabim (1) oštećenjima, originalna površina kamena je očuvana, ali su prisutne dekoloracija ili kore. Kameni blokovi bez vidljivih oštećenja (0) nisu registrovani. Kategorije oštećenja utvrđene u okviru ovog rada su korelisane sa registrovanim stanjem kamena u 2007. godini (Franković et al., 2014). Korelacija je izvršena na tri nivoa: a) za pojedinačne fasade - JI i SZ fasadu; 2) za podelu kapije po dužoj osi – istočna (I) i zapadna (Z) polovina (Sl. 6); 3) za sve ugrađene kamene elemente, kapija u celini. Rezultati korelacije su sledeći:

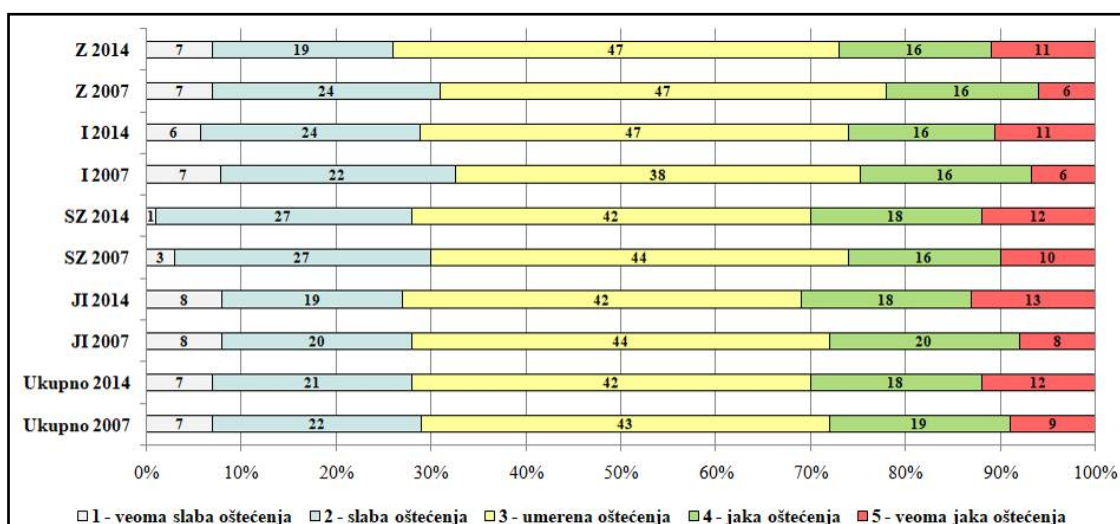
- Mapiranje formi raspadanja tokom 2007. godine, pokazuje da su na 28 % površine kamena celokupne fasade Mračne kapije bila prisutna jaka i veoma jaka oštećenja (9 % veoma jaka, 19 % jaka). Procentualno najveći deo, 43 % površine kamena, bio je umereno oštećen, dok je 29 % pokazivalo slaba ili veoma slaba oštećenja (22 % slaba, 7 % veoma slaba). Kada se posmatra odnos JI i SZ fasade, procentualna zastupljenost viših kategorija oštećenosti (3-5. kategorije), relativno je ujednačena na obe fasade. Slaba oštećenja su zastupljenija na SZ fasadi, a samo 3 % površine te fasade se karakteriše veoma slabim oštećenjima. Podelom po dužoj osi, uočava se veći udeo jakih i veoma jakih oštećenja sa istočno orijentisane strane obe fasade, dok su na zapadnoj polovini prisutnija umerena i slaba oštećenja (Tabela 9, Sl. 69 i 70).
- U 2014. godini, registrovan je veći stepen oštećenosti. Veoma jaka i jaka oštećenja su sada prisutna na 30 % površine kamena (veoma jaka 12 %, jaka oštećenja 18 %). Umerena oštećenja zahvataju 42 % površine kamena, dok su slaba i veoma slaba oštećenja konstatovana na 28 % površine (slaba 21 %, vrlo slaba oštećenja su ostala nepromenjena 7 %). U odnosima zastupljenosti kategorija oštećenja na JI i SZ fasadi, kao i na istočno i zapadno orijentisanim polovinama, nastavlja se trend konstatovan 2007. godine. (Tabela 9, Sl. 69 i 70).

Tabela 9. Zastupljenost kategorija oštećenosti blokova kamena u 2007. i 2014. godini za ukupnu površinu fasada i u odnosu na orijentaciju Mračne kapije (Franković et al., 2014)

Kategorija oštećenosti	Ukupno (%)		JI fasada (%)		SZ fasada (%)		I (%)		Z (%)	
	2007	2014	2007	2014	2007	2014	2007	2014	2007	2014
1	7	7	8	8	3	1	7	6	7	7
2	22	21	20	19	27	27	21	22	24	19
3	43	42	44	42	44	42	40	38	47	47
4	19	18	20	18	16	18	21	20	16	16
5	9	12	8	13	10	12	11	14	6	11



Sl. 69. Zastupljenost kategorija oštećenja blokova kamena registrirana u 2007. i 2014. godini za ukupnu površinu fasada, u odnosu na orijentaciju Mračne kapije (JI fasada, SZ fasada) i prema podeli po uzdužnoj osi (istočna i zapadna polovina kapije (Legenda: 1-5 kategorije oštećenosti, 6 - cigla, 7 - otvori i niša) (Franković et al., 2014)



Sl. 70. Procentualna zastupljenost kategorija oštećenosti blokova kamena u 2007. i 2014. godini za ukupnu površinu fasada i u odnosu na orijentaciju Mračne kapije

13.3. Indeks oštećenja

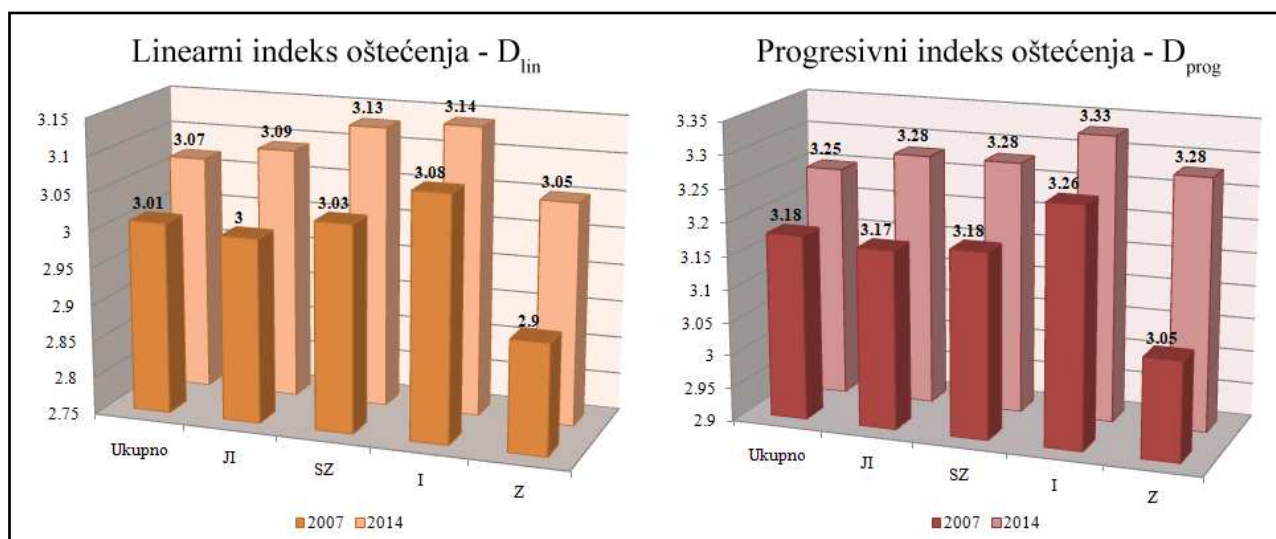
Na osnovu kategorija oštećenosti registrovanih 2007. godine i 2014. godine, te njihove prostorne i procentualne zastupljenosti na fasadama, izračunati su linearni i progresivni indeksi oštećenja, kako za spoljašnje fasade kapije (JI i SZ fasadu), tako i za istočnu i zapadnu polovinu kapije i kapiju u celini. Indeksi oštećenosti su izračunati za pojedinačne zone kako bi se izvršila procena uticaja orijentacije fasada spomenika na stepen njihove oštećenosti (Tabela 10).

Forme raspadanja i njihovi intenziteti, registrovani na Mračnoj kapiji, karakterišu se visokim indeksima oštećenja (Sl. 71). U 2007. godini, linearni indeks oštećenja Mračne kapije je iznosio 3,01 sa neznatnom razlikom među fasadama ($DI_{lin}= 3,00$ za JI i 3,03 za SZ fasadu). Međutim, vrednosti indeksa za istočnu i zapadnu polovinu kapije, ukazuju da je istočno orijentisana strana u većem stepenu oštećenja ($DI_{lin}= 3,08$), u odnosu na zapadnu polovinu kapije ($DI_{lin}= 2,90$). Progresivni indeks oštećenja iznosi 3,18 za obe spoljašnje fasade i pokazuje istu tendenciju uz još veću razliku u oštećenosti između istočne i zapadne strane kapije (Tabela 10).

Nakon sedam godina, linearni indeks oštećenja spoljašnjih fasada kapije je porastao na 3,07, a progresivni na 3,25. Indeksi oštećenja izračunati za JI i SZ fasadu međusobno se ne razlikuju, dok se istočna i zapadna polovina kapije karakterišu već uočenim trendom promena (prema vrednostima DI_{lin} i DI_{prog} , veći stepen oštećenja je na istočnoj strani kapije; Tabela 10).

Tabela 10. Linearni i progresivni indeksi oštećenja u 2007. i 2014. godini za JI i SZ fasade Mračne kapije i u odnosu na podelu po uzdužnoj osi (istočni deo – I; zapadni deo – Z) (Franković et al., 2014)

Indeks oštećenja	Ukupno		JI fasada		SZ fasada		I		Z	
	2007	2014	2007	2014	2007	2014	2007	2014	2007	2014
DI_{lin}	3,01	3,07	3,00	3,09	3,03	3,13	3,08	3,14	2,90	3,05
DI_{prog}	3,18	3,25	3,17	3,28	3,18	3,28	3,26	3,33	3,05	3,28
$DI_{lin\ 2014} - DI_{lin\ 2007}$	0,06		0,09		0,10		0,06		0,15	
$DI_{prog\ 2014} - DI_{prog\ 2007}$	0,07		0,11		0,10		0,07		0,23	



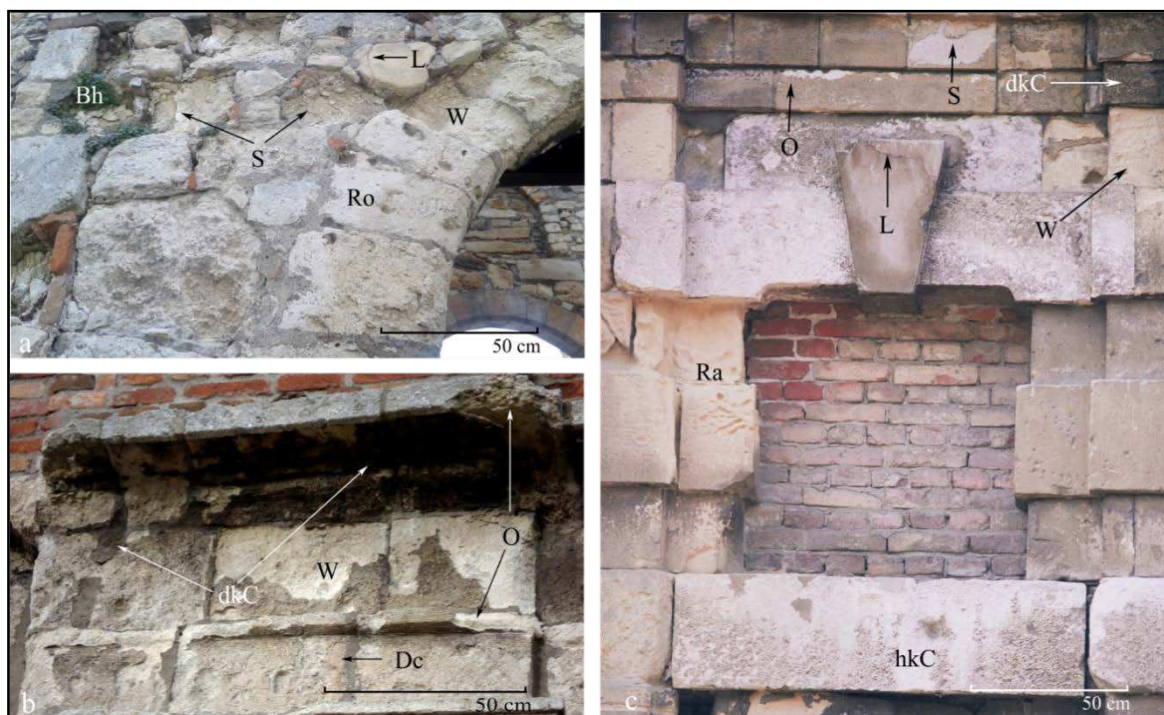
Sl. 71. Linearni i progresivni indeks oštećenja fasada Mračne kapije (stanje blokova registrovano u 2007. i 2014. godini) (Franković et al., 2014)

13.4. Korelacija oštećenja Mračne kapije i ostalih kapija Beogradske tvrđave

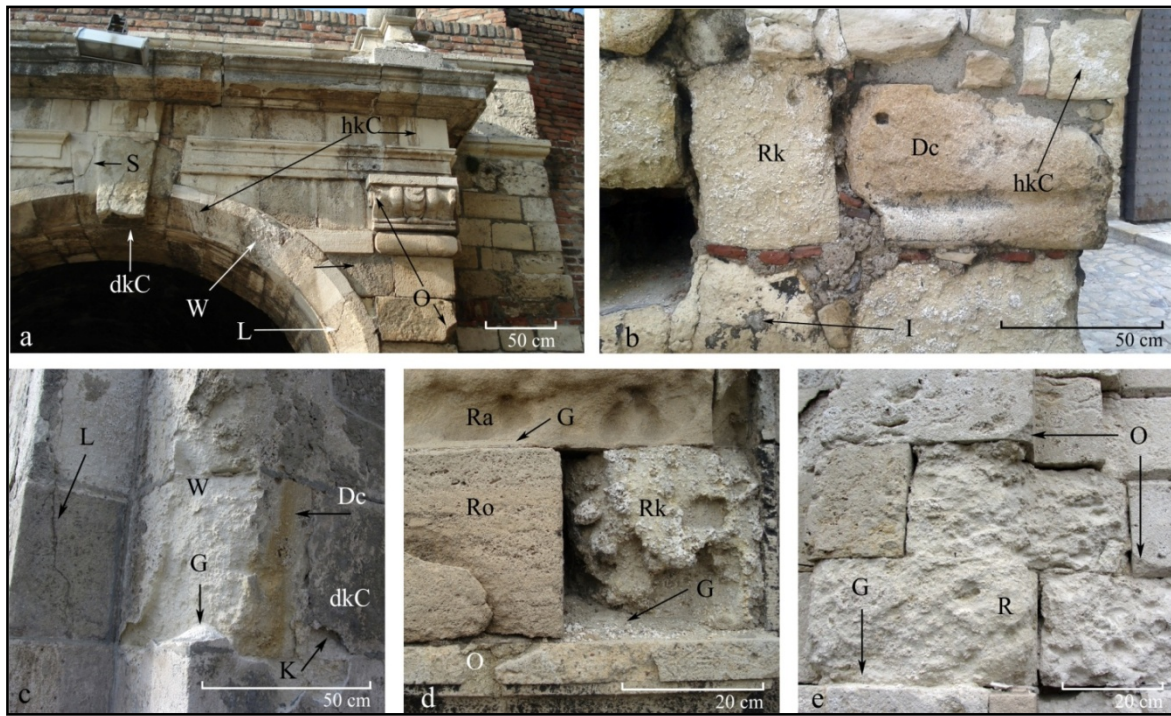
Forme raspadanja dijagnostikovane na fasadama Mračne kapije, identifikovane su i na fasadama drugih kapija Beogradske tvrđave. Na slikama 73 i 74 prikazane su reprezentativne forme raspadanja zabeležene na fasadama Despotove kapije, Kralj kapije, Kapije Karla VI, Leopoldove i unutrašnje Stambol kapije. Iako kapije pripadaju različitim epohama, a neke su tokom istorije doživljavane i popravljane (Tabela 1), za njihovu gradnju korišćeni su blokovi istih mikrofacija krečnjaka. Na svim kapijama se uočavaju forme raspadanja iz sve četiri grupe. Osim opisanih formi, na fasadama kapija Beogradske tvrđave, periodično se javljaju lako rastvorljive soli u formi eflorescencije/subeflorescencije. Iscvetavanje soli na površinama kamenih blokova (eflorescencija) ili ispod površinske ljuske (subeflorescencija), dodatno ubrzava procese razgradnje već oštećenih blokova. Konstatovane su lako rastvorljive soli – singenit, mirabilit, tenardit, gips, darapskit, bazanit i dr. (Matovic et al., 2011; Franković et al., 2017). Na fasadama Mračne kapije, u periodima mapiranja, nije makroskopski konstatovana eflorescencija. Međutim, kako je rendgenskom analizom *grainstone* (uzorci 34 i 37) dokazano prisustvo gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pouzdano se može smatrati da je ovaj oblik raspadanja prisutan na svim kapijama u zonama razvoja crnih kora.

Zastupljenost pojedinih formi i njihovi intenziteti variraju u zavisnosti od intrinzičnih faktora samog krečnjaka i njegove izloženosti uzročnicima raspadanja, što je u vezi sa položajem bloka u okviru objekta, orijentacijom objekta, okruženjem i mikroklimatskim uslovima sredine u kojoj se kapije nalaze. Intenziteti raspadanja i kategorije oštećenosti na drugim fasadama Beogradske tvrđave, za koje su postojali dostupni rezultati preuzeti iz fondovske dokumentacije Zavoda za zaštitu spomenika kulture grada Beograda, veoma je slična rezultatima za fasade Mračne kapije (Sl. 74).

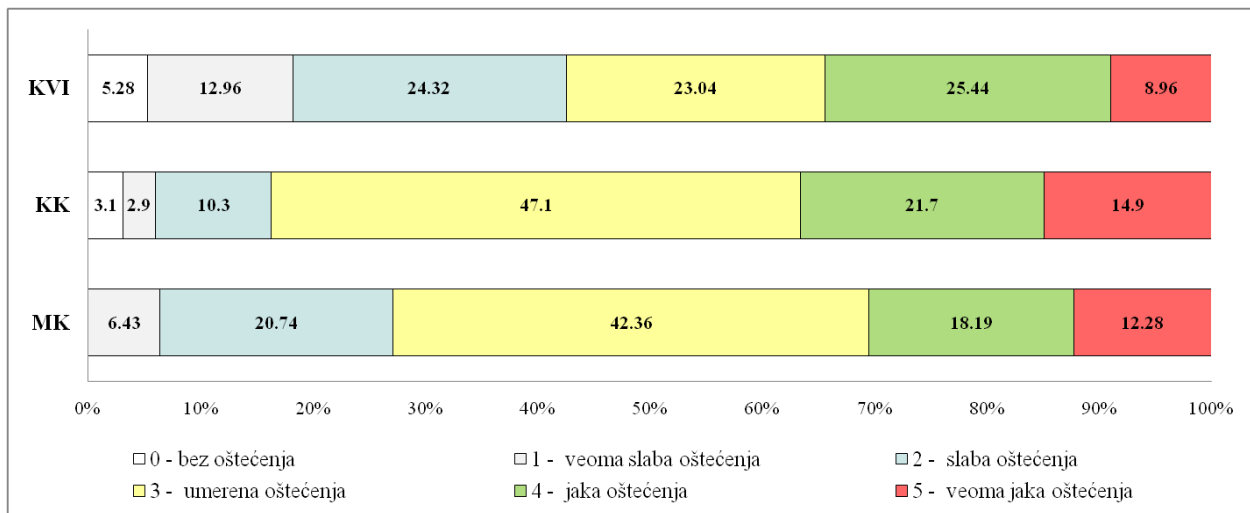
Prema intenzitetu dominira kategorija umerene oštećenosti, dok oko 30 % pripada kategorijama veoma jakih i jakih oštećenja. Na fasadama kapije Karla VI, zastupljenost kategorije oštećenja umerenog intenziteta je smanjena na račun većeg prisustva blokova sa veoma slabim oštećenjima, kao i bez oštećenja, što je u vezi sa prethodnim intervencijama obnove sprovedenim na ovoj kapiji nakon I i II svetskog rata.



Sl. 72. Forme raspadanja registrovane na kapijama Beogradske tvrđave (Arhiva ZZSKGB): a) blokovi algalnog *rudstone* Despotove kapije sa izraženim dubinskim raspadanjem (W) i reljefnim zaobljavanjem (Ro), praćeni intenzivnim ljuskanjem (S), povremenom pojavom pukotina (L) i razvoja viših biljaka (Bh); b) blokovi algalnog *rudstone* južne fasade Kralj kapije u fazi dubinskog raspadanja (W) usled odvajanja površinskih kora (dkC) i sa komadastim fragmentiranjem ivičnih delova (O); c) fasada kapije Karla VI sa pojavom alveolarnog raspadanja (Ra), svetlih (hkC) i tamnih kora (dkC), komadastim odvajanjem (O), pukotinama (L) i ljuskanjem (S)



Sl. 73. Forme raspadanja registrovane na kapijama Beogradske tvrđave (Arhiva ZZSKGB): a) fasada Leopoldove kapije sa istim, pomenutim formama raspadanja; b) reljefno raspadanje usled ispiranja komponenti kamena (Rk), obojenje (Dc) i zaprljanost (I) blokova krečnjaka Despotove kapije; c) dubinsko raspadanje (W) praćeno intenzivnom zrnastom dezintegracijom (G) algalnog *rudstone* unutrašnje Stambol kapije; d) intenzivno alveolarno raspadanje (Ra) *grainstone* i raspadanje usled gubitka komponenti kamena (Rk) algalnog *rudstone*, praćeni progresivnom zrnastom dezintegracijom (G) na južnoj fasadi Kralj kapije; takođe prisutni reljefno zaobljavanje i komadasto raspadanje; e) Reljefno raspadanje (R) visokog intenziteta, praćeno zrnastom dezintegracijom i komadasto odvajanje uglova na blokovima Kapije Karla VI



Sl. 74. Zastupljenost kategorija oštećenosti krečnjaka u fasadama odabranih kapija Beogradske tvrđave; Legenda: MK – Mračna kapija, KK - Kralj kapija, KVI – Kapija Karla VI (Arhiva ZZSKGB)

14. FIZIČKA SVOJSTVA UGRAĐENIH I KONSOLIDOVANIH KREČNJAKA

Rezultati fizičkih svojstava (prividne zapreminske mase – ρ_b , stvarne zapreminske mase – ρ_r , otvorene poroznosti – P_o , ukupne poroznosti – P_t i upijanja vode – A_b) ispitivanih uzoraka krečnjaka sa fasada Beogradske tvrđave i odabranih uzoraka za eksperimentalna ispitivanja, prikazani su u tabeli 11. U cilju boljeg sagledavanja fizičkih parametara ugrađenih stena, pored rezultata ispitivanja uzoraka obuhvaćenih ovim radom, u tabeli 11 prikazani su i rezultati fizičkih svojstava krečnjaka ugrađenih u druge kapije Beogradske tvrđave, preuzeti iz fondovske dokumentacije ZZSKGB. Nakon konsolidacije ispitivanih uzoraka sa četiri različita konsolidanta, izvršeno je ponovno ispitivanje navedenih fizičkih svojstava, a rezultati su prikazani u tabeli 12.

Tabela 11. Fizička svojstva netretiranih uzoraka *grainstone* i *algalnog rudstone*

Uzorak	ρ_b (Mg/cm ³)	ρ_r (Mg/cm ³)	P_o (%)	P_t (%)	A_b (%)
Grainstone					
Z-3*	2,42	2,78	/	12,8	2,27
K-8*	2,54	2,68	2,92	5,2	1,15
S-3	1,88	2,68	/	29,8	11,05
34	1,84	2,68	24,30	31,21	11,61
37	1,84	2,70	24,69	31,85	13,44
42	1,68	2,70	27,84	37,42	16,90
43	1,90	2,70	21,17	29,70	11,17
44	1,87	2,70	21,85	30,46	11,68
\bar{x}	1,83	2,70	23,97	31,74	12,64
min	1,68	2,68	21,17	29,70	11,05
max	1,90	2,70	27,84	37,42	16,90
Stan.Dev.	0,08	0,01	2,64	2,90	2,25
KV	4,33	0,38	11,03	9,14	17,85
Algalni rudstone					
Z-1	1,95	2,68	/	28,05	7,39
Z-2	1,50	2,59	/	41,00	14,11
K-4	1,84	2,71	25,17	32,10	13,60
K-5	1,81	2,74	23,60	33,90	13,00
K-7	1,94	2,75	20,76	29,50	10,70
K-9	1,80	2,74	26,97	34,30	15,13
38	1,98	2,72	18,42	27,10	9,29
S-1	1,75	2,67	/	34,40	12,52
S-2	1,82	2,70	/	32,80	11,20
41	1,76	2,70	27,96	34,99	15,94
8	1,85	2,71	21,90	31,33	11,85
11	1,74	2,69	24,08	35,40	13,86
15	1,79	2,70	25,83	33,57	14,40
23	1,89	2,69	23,57	29,71	12,48
\bar{x}	1,82	2,70	23,83	32,73	12,53
min	1,50	2,59	18,42	27,10	7,39
max	1,98	2,75	27,96	41,00	15,94
Stan.Dev.	0,12	0,04	2,89	3,54	2,32
KV	6,50	1,44	12,14	10,84	18,52
Legenda: * uzorci su isključeni iz statističke analize jer prema vrednostima fizičkih svojstava pripadaju nedegradiranim krečnjacima; \bar{x} – srednja vrednost; min – minimalna izmerena vrednost; max – maksimalna izmerena vrednost; Stand.Dev. – standardna devijacija; KV – koeficijent varijacije.					

Tabela 12. Fizička svojstva konsolidovanih uzoraka *grainstone* i algalnog *rudstone*

Uzorak	ρ_b	ρ_r	Po	Pt	Ab	Uzorak	ρ_b	ρ_r	Po	Pt	Ab
	(Mg/cm ³)		(%)				(Mg/cm ³)		(%)		
Grainstone + C						Algalni rudstone + C					
34C	1,84	2,68	23,33	31,17	13,08	41C	1,79	2,69	25,90	33,40	14,84
42C1	1,72	2,67	24,95	35,32	14,95	8C1	1,89	2,7	20,31	29,91	10,92
42C2	1,70	2,67	25,60	36,21	15,55	8C2	1,89	2,7	20,62	29,89	11,04
43C1	1,92	2,7	19,33	28,73	10,42	11C	1,80	2,69	20,97	32,68	12,22
43C1	1,93	2,7	19,65	28,37	10,66	15C	1,82	2,7	23,75	32,23	13,17
44C	1,87	2,7	21,59	30,57	12,04	23C	1,89	2,69	21,84	29,65	11,94
\bar{x}	1,83	2,69	22,41	31,73	12,78	\bar{x}	1,85	2,70	22,23	31,29	12,36
min	1,7	2,67	19,33	28,37	10,42	min	1,79	2,69	20,31	29,65	10,92
max	1,93	2,70	25,6	36,21	15,55	max	1,89	2,7	25,9	33,4	14,84
Stan.Dev.	0,10	0,02	2,66	3,31	2,15	Stan.Dev.	0,05	0,01	2,18	1,66	1,47
KV	5,40	0,56	11,85	10,44	16,80	KV	2,57	0,20	9,81	5,31	11,90
Grainstone + CFW						Algalni rudstone + CFW					
34CFW	1,82	2,69	23,67	31,92	13,02	41CFW	1,77	2,72	30,53	34,58	16,87
42CFW2	1,71	2,69	26,44	36,25	15,96	8CFW2	1,87	2,7	20,72	30,32	11,47
\bar{x}	1,77	2,69	25,06	34,09	14,49	\bar{x}	1,82	2,71	25,63	32,45	14,17
Grainstone + KSE						Algalni rudstone + KSE					
34KSE	1,95	2,66	21,55	26,35	11,13	41KSE	1,81	2,67	24,59	31,80	13,20
42KSE1	1,74	2,67	25,23	34,42	14,98	8KSE1	1,87	2,66	20,05	29,25	11,14
42KSE2	1,73	2,67	25,86	35,04	15,49	8KSE2	1,89	2,67	20,39	29,00	11,05
43KSE1	1,97	2,67	4,67	26,11	5,49	11KSE	1,76	2,66	21,71	33,62	13,85
45KSEL	1,94	2,67	5,96	26,99	6,48	15KSE	1,83	2,73	11,31	32,70	9,45
44KSE	1,94	2,66	5,25	26,90	7,15	23KSE	1,88	2,68	10,03	29,66	8,61
\bar{x}	1,88	2,66	14,75	29,30	10,12	\bar{x}	1,84	2,68	18,01	31,00	11,22
min	1,73	2,66	4,67	26,11	5,49	min	1,76	2,66	10,03	29,00	8,61
max	1,97	2,67	25,86	35,04	15,49	max	1,89	2,73	24,59	33,62	13,85
Stan.Dev.	0,11	0,01	10,47	3,79	4,40	Stan.Dev.	0,05	0,03	5,92	1,96	2,04
KV	5,94	0,51	71,00	12,27	43,52	KV	2,71	0,98	32,88	6,33	18,19
Grainstone + HV						Algalni rudstone + HV					
34HV	1,81	2,66	19,20	31,67	11,11	41HV	1,81	2,66	19,71	31,60	11,60
42HV1	1,77	2,62	22,00	32,23	13,75	8HV1	1,94	2,67	17,61	27,16	9,98
42HV2	1,77	2,62	20,73	32,20	13,48	8HV2	1,88	2,67	19,36	29,33	11,27
II 43HV1	2,00	2,66	14,09	24,49	7,54	11HV	1,84	2,68	14,62	31,06	8,94
II 45HV1	1,96	2,66	16,04	26,01	9,07	15HV	1,89	2,66	17,00	28,79	9,91
44HV	1,89	2,64	17,20	27,98	9,89	23HV	1,93	2,67	17,19	27,34	9,56
\bar{x}	1,87	2,64	18,21	29,10	10,81	\bar{x}	1,88	2,67	17,70	29,21	10,21
min	1,77	2,62	14,09	24,49	7,54	min	1,81	2,66	14,62	27,16	8,94
max	2,00	2,66	22,00	32,23	13,75	max	1,94	2,68	19,71	31,6	11,6
Stan.Dev.	0,10	0,02	2,98	3,41	2,47	Stan.Dev.	0,05	0,01	1,84	1,85	1,02
KV	5,30	0,74	16,36	11,71	22,83	KV	2,67	0,28	10,47	6,32	10,02

Legenda kao u tabeli 11.

14.1. Zapreminska masa

Prividna zapreminska masa netretiranih uzoraka *grainstone* varira od 1,68 do 1,90 Mg/cm³, dok je srednja aritmetička vrednost 1,83 Mg/cm³. Koeficijent varijacije od 4,33 % ukazuje da ugrađeni *grainstone* imaju relativno ujednačene vrednosti prividne zapreminske mase (Tabela 11). Tretman konsolidantima utiče na promenu ρ_b uzoraka *grainstone* na sledeći način (Tabela 12):

- konsolidant *C* ne utiče na promene, ρ_b što potvrđuje niski koeficijent varijacije od 5,4 %; uticaj načina evaporacije konsolidanta ne pokazuje značajne razlike (uzorak 42C1 i C2), kao ni način apsorpcije konsolidanta u odnosu na ravan tanke slojevitosti (uzorak 43 i 45);
- konsolidant *CFW* inicira minorne promene ρ_b (kod uzorka 34 smanjenje za 1 %, odnosno povećanje za 2 % kod uzorka 42) koje su u okvirima merne nesigurnosti metode;

- ρ_b uzoraka konsolidovanih sa *KSE* i *HV* je povećana za 3 % sa niskim koeficijentom varijacije. Uticaj načina evaporacije i načina apsorpcije konsolidanata u odnosu na ravan tanke slojevitosti, takođe ne pokazuje značajne razlike (Tabela 12).

Stvarna zapreminska masa uzoraka *grainstone* varira od 2,68 Mg/cm³ do 2,70 Mg/cm³ koliko iznosi i srednja aritmetička vrednost. Standardna devijacija od 0,01 i izuzetno nizak koeficijent varijacije potvrđuju da veći deo ispitivanih uzoraka pripada hemijski čistim krečnjacima. Vrednosti ρ_r konsolidovanih uzoraka *grainstone* ukazuju na sledeće efekte konsolidanata:

- konsolidanti *C* i *CFW* ne iniciraju promenu ρ_r ;
- uzorci tretirani konsolidantima *KSE* i *HV*, na osnovu srednje aritmetičke vrednosti ρ_r sa izuzetno malim koeficijentima varijacije, pokazuju smanjenje ρ_r od maksimalno 2 % u odnosu na netretirane uzorke.

Kod netretiranih uzoraka **algalnog rudstone**, vrednosti ρ_b variraju od 1,50 do 1,98 Mg/cm³, a aritmetička srednja vrednost iznosi 1,82 Mg/cm³ sa koeficijentom varijacije od 6,5 % (Tabela 11). Tretmani konsolidacije **algalnog rudstone** iniciraju sledeće promene ρ_b :

- prosečna ρ_b nakon tretmana konsolidantom *C*, neznatno je povećana, u proseku za 2 % u odnosu na iste uzorke pre konsolidacije (Tabela 12);
- konsolidant *CFW* nije uzrokovao promenu srednje vrednosti ρ_b u odnosu na netretirane uzorke;
- konsolidacija sa *KSE* je povećala ρ_b u proseku za 1 %;
- uzorci konsolidovani sa *HV*, imaju srednju aritmetičku vrednost ρ_b 1,88 Mg/cm³ što je povećanje za 4 % u odnosu na netretirane uzorke.

Stvarna zapreminska masa netretiranih uzoraka **algalnog rudstone** je u opsegu od 2,59 Mg/cm³ do 2,75 Mg/cm³, dok je srednja aritmetička vrednost 2,70 Mg/cm³ (Tabela 11). Kod uzoraka tretiranih konsolidantima, srednja zapreminska masa se menja na sledeći način:

- kod uzoraka konsolidovanih sa *C* i *CFW*, gotovo su nepromenjene vrednosti ρ_r od 2,70 (*C*) i 2,71 Mg/cm³ (*CFW*);
- konsolidacija sa *KSE* i *HV* inicira pad srednje vrednosti ρ_r za 1 % u odnosu na netretirane uzorke (Tabela 12).

14.2. Poroznost

Poroznost ispitivanih uzoraka krečnjaka je merena metodom imerzije (otvorena poroznost), indirektno - empirijski (ukupna poroznost), dok su parametri porne strukture određeni metodom živine porozimetrije.

Otvorena poroznost grainstone varira u opsegu od 21,17 % do 27,84 %, a srednja aritmetička vrednost iznosi 23,97 % sa koeficijentom varijacije od 11,03 % (Tabela 11). Konsolidacijom uzoraka, P_o se menja na sledeći način:

- kod uzoraka tretiranih konsolidantima *C* i *CFW*, smanjuje se za 2 %, odnosno 1 % u odnosu na netretirane uzorke;
- sa alkoksisilanima registrovano je značajnije smanjenje srednje vrednosti P_o sa padom od 9 % (*KSE*) i 6 % (*HV*) u odnosu na netretirane uzorke (Tabela 12).

Ukupna poroznost grainstone varira od 29,70 % do 37,42 % sa srednjom aritmetičkom vrednošću od 31,74 % (Tabela 11). Za konsolidovane uzorke, ukupna poroznost je sledeća:

- sa konsolidantom *C* i *CFW* - tretman konsolidacije nije izazvao promene u ukupnom sadržaju pora;
- konsolidanti *KSE* i *HV* su uticali na smanjenje srednje vrednosti ukupne poroznosti za 3 % (Tabela 12).

Generalno, ukupna poroznost uzoraka tretiranih svim konsolidantima je neznatno smanjena za 1-3 %. Srednje vrednosti otvorene poroznosti svih ispitivanih uzoraka *grainstone* su u potpunosti saglasne sa rezultatima ukupne poroznosti.

Otvorena poroznost netretiranih uzoraka **algalnog rudstone** je u rasponu od 18,42 % do 27,96 %, sa srednjom aritmetičkom vrednošću od 23,83 % sa koeficijentom varijacije od 12,3 % (Tabela 11).

Promena srednje aritmetičke vrednosti P_o konsolidovanih uzoraka se karakteriše sledećim osobenostima:

- konsolidant *C* je smanjio P_o za 2 %, dok je *CFW* inicirao neočekivano, ali beznačajno povećanje P_o za 0,7 %;
- konsolidanti *KSE* i *HV*, uzrokuju smanjenje srednje aritmetičke vrednosti P_o za 6 % (Tabela 12).

Ukupna poroznost algalnog rudstone varira od 27,10 % do 41 %, sa srednjom aritmetičkom vrednošću od 32,73 % (Tabela 11). Promena ukupne poroznosti konsolidovanih uzoraka se manifestovala na sledeći način:

- konsolidanti *C* i *CFW* nisu inicirali značajnu promenu u odnosu na iste, nekonsolidovane uzorke (maksimalni pad od 1 %);
- sa konsolidantom *KSE* srednja vrednost ukupne poroznosti uzoraka u proseku je smanjena za 2 %, odnosno 4 % sa *HV* (Tabela 12).

14.2.1. Parametri porne strukture

Rezultati ispitivanja parametara porne strukture MIP tehnikom, nekonsolidovanih i konsolidovanih uzoraka *grainstone* i algalnih *rudstone* prikazani su u tabelama 13-15, a izraženi su vrednostima otvorene poroznosti (P_{om}), ukupne površine pora (PP), srednjeg prečnika pora (D), kritičnog prečnika pora (D_c), prečnika ulaznih pora (D_u), zapreminskog sadržaja pora sa prečnicima većim od kritičnog prečnika (S_c) i većim od ulaznog prečnika (S_u). Takođe je izračunata i distribucija definisanih klasa pora (Tabela 15). Zbog ograničenih mogućnosti ispitivanja MIP metodom (ograničenje u broju uzoraka), a u cilju dobijanja reprezentativnih podataka o unutrašnjoj pornoj strukturi ugrađenih krečnjaka, pored rezultata ispitivanja uzoraka obuhvaćenih ovim radom, prikazani su i rezultati ispitivanja poroznosti dobijeni istom tehnikom na uzorcima (kernovima) kamenih blokova Mračne kapije (Neumann, 2008) (Tabela 14).

Tabela 13. Parametri porne strukture *grainstone* i algalnih *rudstone*

Uzorak	P_{om} (%)	V_p (ml/g)	PP (m ² /g)	D (μm)	D_c (μm)	S_c (%)	D_u (μm)	S_u (%)
Grainstone								
34*	33,12 (24,3) ²⁶	0,189	0,728	1,04	29	31,24	40	9,59
34C	23,50	0,118	1,398	0,34	15	23,24	30	7,66
34CFW	21,90	0,107	0,968	0,44	19	29,05	30	13,38
42*	35,01	0,205	1,149	0,71	38	20,32	60	7,69
42C2	35,88	0,215	1,275	0,67	27	23,06	50	5,17
42 CFW2	36,41	0,217	1,794	0,48	38	17,60	50	5,38
42HV	30,69	0,177	4,495	0,16	38	22,75	40	11,01
42KSE	29,90	0,169	10,209	0,07	29	31,78	40	12,54
Algalni rudstone								
41*	32,54	0,184	1,127	0,65	40	36,76	60	20,88
41C	32,00	0,179	1,914	0,37	28	35,32	27	35,32
41CFW	31,38	0,177	2,041	0,35	25	28,02	50	8,01
8*	29,51	0,162	1,219	0,53	18	27,94	50	5,83
8C2	30,36	0,167	1,181	0,57	20	37,30	39	14,20
8 CFW2	19,91	0,104	0,048	8,72	14	59,15	50	11,70

²⁶ Vrednost otvorene poroznosti od 33,12 % se značajno razlikuje od vrednosti 24,3 % dobijene postupkom laboratorijskog ispitivanja metodom imerzije prema standardu SRPS EN 1936:2006 (svi ostali uzorci imaju bliske vrednosti). Razlika je posledica teksturne heterogenosti uzoraka 34.

nastavak tabele 13.								
8HV	23,34	0,123	4,819	0,10	16	43,09	39	10,24
8KSE	26,69	0,139	3,210	0,17	18	23,33	39	7,38
Legenda: * netretirani uzorci								

Tabela 14. Rezultati otvorene poroznosti uzoraka *grainstone* i algalnih *rudstone* (ispitivanja na duplim uzorcima: a – površinska zona, b – unutrašnjost bloka kamena) (Neumann, 2008)

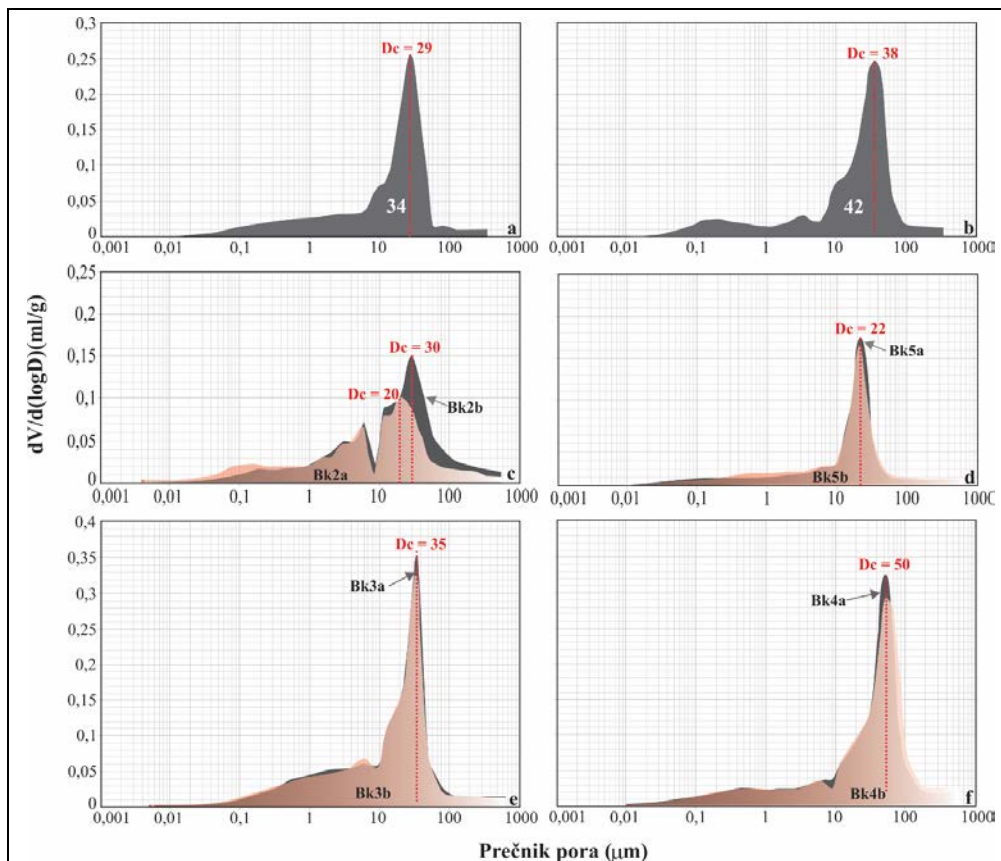
N ^o	<i>Grainstone</i>								<i>Algalni rudstone</i>			
	BK2a	BK2b	BK3a	BK3b	BK4a	BK4b	BK5a	BK5b	BK1a	BK1b	BK6a	BK6b
P _o	25,3	28,7	38,5	37,5	36,8	36,9	19,6	20,5	13,0	17,3	24,5	23,8
\bar{x}	27,0		38,0		36,8		20,1		15,2		24,2	

Netretirani uzorci *grainstone* karakterišu se bliskim vrednostima P_{om} (33,12 % i 35,01 %, Tabela 13), za razliku od šireg opsega vrednosti uzoraka Bk2-Bk5 koji variraju od 20,1-38,0 % (Tabela 14). PP pokazuje male varijacije u ispitivanim uzorcima tj. neznatno je veća kod uzorka 42 u odnosu na uzorak 34, što je saglasno odnosu veličine srednjeg prečnika pora. Razlike su evidentne i u distribuciji veličine pora odnosno zastupljenosti definisanih klasa odgovarajućeg raspona prečnika pora (Tabela 15).

Tabela 15. Zapreminska zastupljenost pora prema veličini u uzorcima *grainstone* i algalnih *rudstone*

Uzorak	Zapremina pora (%)				
	Makro pore D > 0,05 μm		Mezo pore D = 0,05-0,002 μm		
	Velike pore	Pore	Velike kapilare	Srednje kapilare	Male kapilare
	1000-100	100-10	10-0,05	0,05-0,01	0,01-0,002
<i>Grainstone</i>					
34	2,52	58,22	38,40	0,85	0,00
34C	2,85	42,00	51,67	2,47	1,01
34CFW	3,23	46,46	48,15	1,23	0,92
42	3,26	62,09	32,98	1,67	0,00
42C2	2,74	49,58	46,38	1,30	0,00
42 CFW2	2,31	60,01	35,09	2,33	0,26
42HV2	4,75	58,58	29,29	4,87	2,51
42KSE2	3,89	53,59	26,48	8,77	7,26
<i>Algalni rudstone</i>					
41	6,36	56,81	35,54	1,28	0,00
41C	4,04	50,65	42,87	1,69	0,75
41CFW	3,20	46,96	47,96	0,75	0,75
8	2,92	37,01	58,38	1,68	0,00
8C2	3,58	46,55	48,01	1,86	0,00
8 CFW2	5,83	53,34	40,84	0,00	0,00
8HV2	3,84	39,26	47,38	4,68	4,84
8KSE2	2,62	32,55	59,94	2,45	2,44

Uzorci *grainstone* imaju unimodalnu zastupljenost pora sa dominantnim prisustvom klase veličine prečnika pora 10-100 μm i skoro dvostruko manje zastupljenom klasom veličine prečnika pora 0,05-10 μm (Tabela 13, Sl. 75). Sadržaj velikih pora (100-1000 μm) je izuzetno mali (2-3 %), a sadržaj pora <0,05 μm je minoran (0-2 %). Opseg variranja vrednosti Dc takođe pokazuje ujednačenost u ispitivanim uzorcima *grainstone* (22-50 μm) sa prosečnom vrednošću za sve analizirane uzorke od 34 μm.

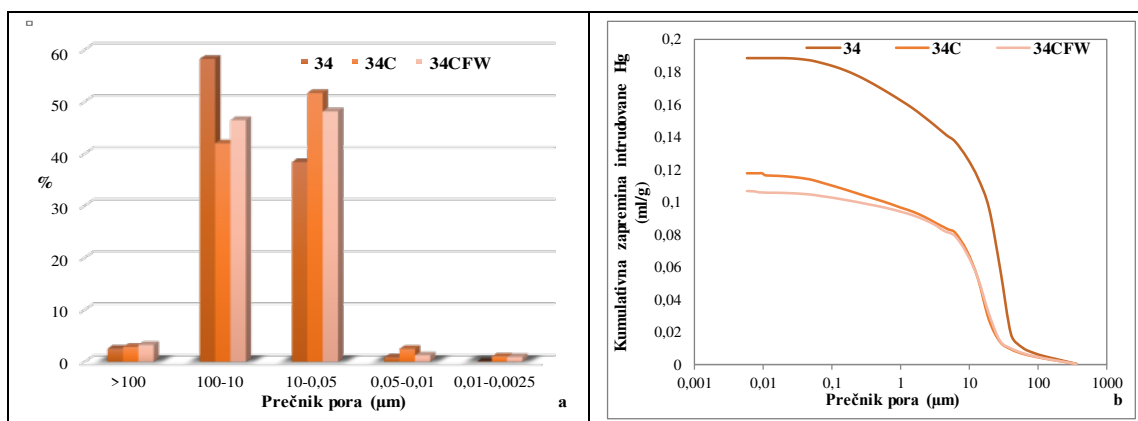


Sl. 75. Distribucija veličine pora izražena krivom logdiferencijalne zapremine intrudovane Hg u funkciji prečnika pora u netretiranim uzorcima *grainstone*; a, b) distribucija pora u uzorcima 34 i 42; c-f) distribucija pora u uzorcima *grainstone* Bk2-5 (Neumann, 2008)

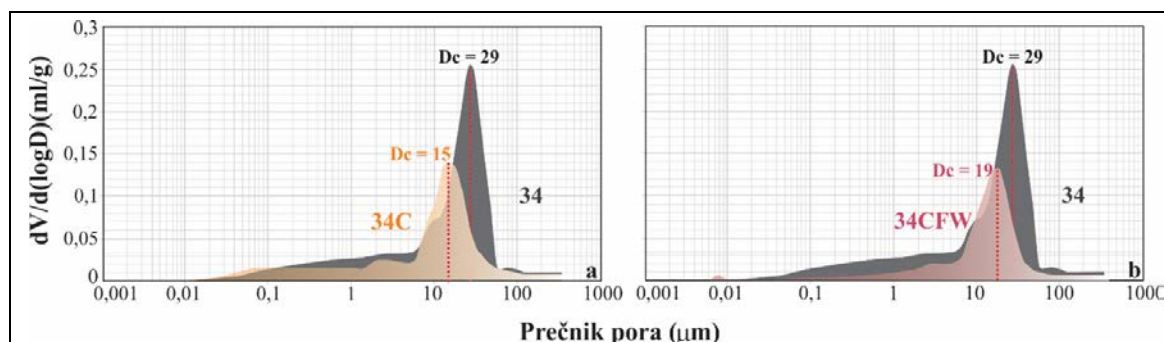
Nakon tretmana *grainstone* različitim vrstama konsolidanata, rezultati ispitivanja parametara poroznosti pokazuju očekivane promene porne strukture (Tabela 13). Distribucija pora je grafički prikazana histogramom procentualne zastupljenosti definisanih klasa pora i krivom kumulativne raspodele u odnosu na logaritamsku skalu veličine pora (Sl. 76). Zbog ograničenih mogućnosti ispitivanja MIP tehnikom, na uzorku 34 merenje je izvršeno samo nakon konsolidacije sa *C* i *CFW*. Unutrašnja struktura pornog prostora oba uzorka nakon tretmana, promenjena je na sledeći način:

- Vrednost P_{om} tretmanom sa *C* i *CFW* kod oba uzorka je ostala gotovo nepromenjena (maksimalno smanjenje do 2,4 %), dok su alkoksasilani kod uzorka 42 rezultirali smanjenjem od oko 5 %.
- Ukupna zapremina utisnute Hg je kod uzorka 34 smanjena sa *C* i *CFW* (za 38-43 %), dok je kod uzorka 42 povećana za oko 5 %, odnosno smanjena sa alkoksasilanima za 17 % (*KSE*) i 14 % (*HV*);
- Karbonatni konsolidanti su kod oba uzorka inicirali povećanje vrednosti PP u različitim intervalima (11-92 % sa *C*; 33-56 % sa *CFW*), kao i alkoksasilani, samo uz višestuko povećanje aktivne površine (2,9 puta sa *HV* do 7,8 puta sa *KSE*).
- Veličina srednjeg prečnika pora je značajno smanjena kod uzorka 34 (za 67 % sa *C* i 58 % sa *CFW*); kod uzorka 42 smanjenje je samo za 5 % sa *C*, odnosno 32 % sa *CFW*, dok su alkoksasilani rezultirali izraženim smanjenjem prečnika za 77 % sa *HV* do 90 % sa *KSE*.
- Vrednost kritičnog prečnika nekonsolidovanih uzoraka, smanjuje se pri tretmanu sa *C* (za 30-48 %), a isti efekat daje i *KSE* kod uzorka 42; *CFW* izaziva smanjenje za 34 % kod uzorka 34, dok uzorak 42 ostaje nepromenjen kao i pri tretmanu sa *HV* (Sl. 79d).
- Karbonatni konsolidanti su smanjili ulazni prečnik pora za 16-25 %, za razliku od alkoksasilana koji su ga smanjili za 33 %.
- Svi konsolidanti izazivaju male promene sadržaja frakcija pora *Sc* i *Su* (2-3 %) sa izuzetkom *KSE* koji postiže efekat porasta sadržaja *Sc* za 12 % odnosno *Su* za 5 %.

- Unimodalna distribucija veličine pora, nakon konsolidacije sa *C*, zadobija bimodalni karakter sa dominantnim klasama veličine 10-100 μm i 0,05-10 μm kod oba uzorka (Sl. 76a). Isti efekat se postiže i sa *CFW* kod uzorka 34, dok kod uzorka 42, *CFW* i alkoksilisani zadržavaju unimodalnu distribuciju veličine pora sa dominantnom klasom 10-100 μm (Tabela 15, Sl. 78a);
- Kumulativna kriva je nakon karbonatnih tretmana pomerena na račun velikih kapilara, uz neznatne promene ukupnog sadržaja srednjih i malih kapilara (Sl. 76b). Alkoksilisani prouzrokuju smanjenje sadržaja velikih kapilara na račun povećanja ukupnog sadržaja srednjih i malih kapilara i to za 6,3 % (*HV*) i 14,4 % (*KSE*) (Sl. 78b).

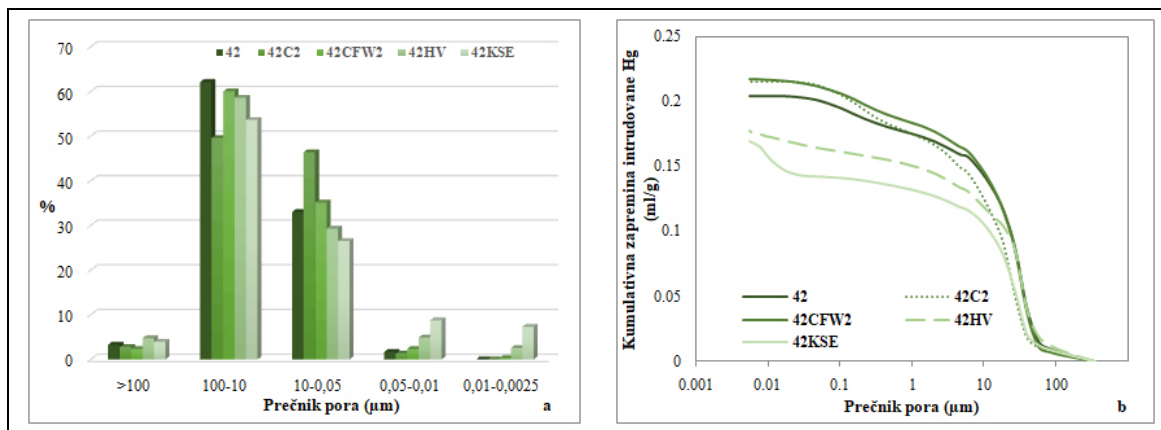


Sl. 76. Histogram zastupljenosti pora (a) i kumulativne krive distribucije veličine pora u uzorku 34 pre i nakon konsolidacije (34C i 34CFW) (b)

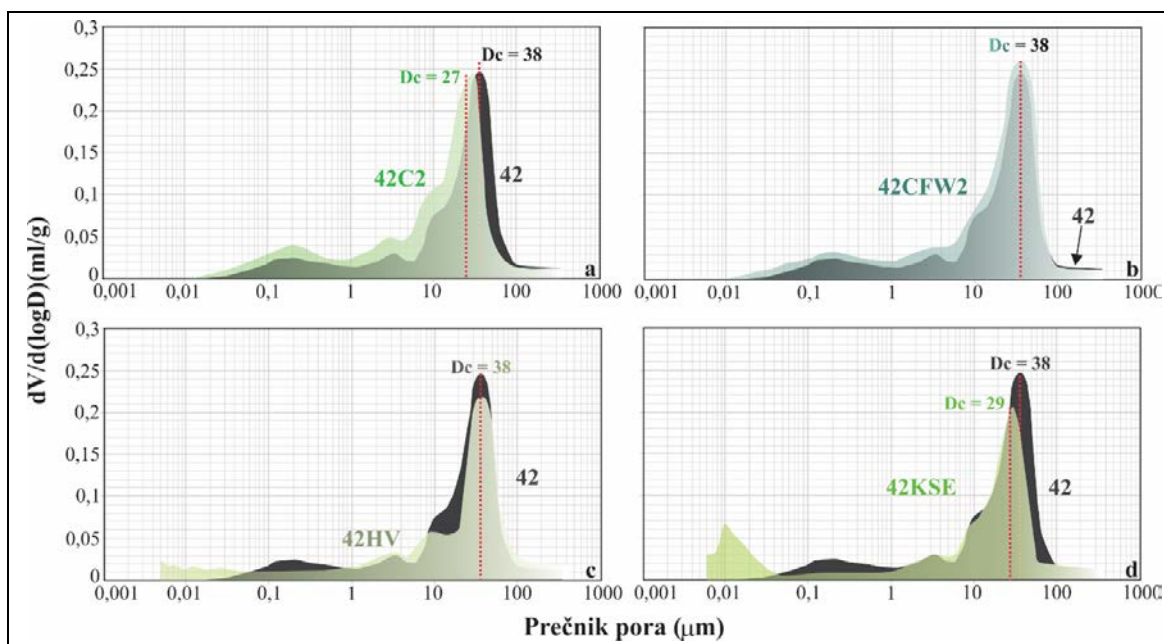


Sl. 77. Kriva distribucije veličine pora izražena logdiferencijalnom zapreminom u netretiranom i tretiranom uzorku *grainstone*; a) uzorak 34 konsolidovan sa *C*; b) uzorak 34 konsolidovan sa *CFW*

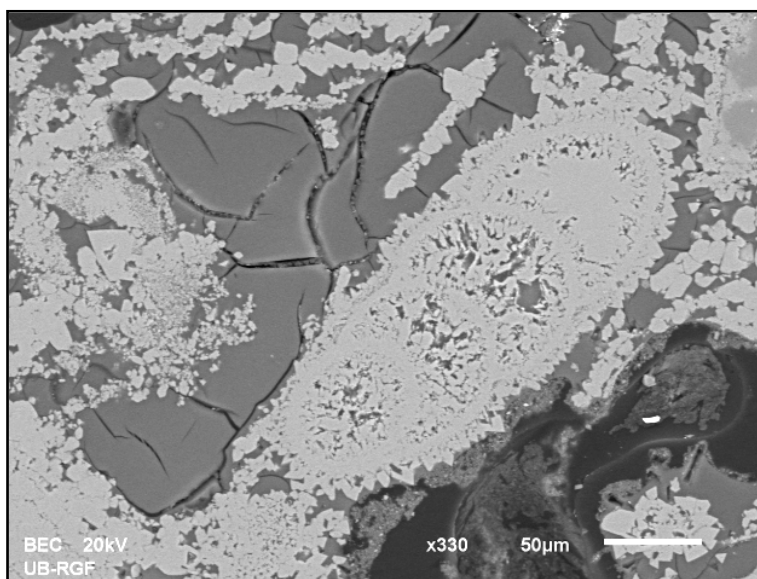
- Dijagram $dv/d(\log D)$ ukazuje da sva četiri konsolidanta menjaju pornu strukturu, ali u različitim populacijama pora. Karbonatni konsolidanti menjaju pornu strukturu na isti način sa najvećom promenom u klasi pora veličine prečnika 10-50 μm . Sa *C* se ispunjavaju pore veličine 20-50 μm uz otvaranje novih pora prečnika 10-18 μm (34), odnosno 0,05-15 μm (42); Kod uzorka 34, *CFW* je takođe inicirao ispunjavanje pore veličine 20-50 μm uz vrlo malo otvaranje pora prečnika 0,005-0,01 μm (Sl. 77a, b). Uzorak 42 sa *CFW* konsolidantom skoro u potpunosti zadržava pornu distribuciju netretiranog kamena uz blago povećanje sadržaja pora veličine 30-40 μm , 2-6 μm i 0,15-0,4 μm . Primenom *HV* konsolidanta, sadržaj pora prečnika 40-100 μm ostaje gotovo nepromenjen, dok se smanjuje sadržaj pora veličine 25-40 μm i 10-20 μm ; konsolidantom su ispunjene pore veličine 0,04-0,7 μm , uz otvaranje novih pora sa prečnikom <0,04 μm . *KSE* tretmanom se ispunjavaju pore veličine 30-80 μm kao i pore prečnika 0,03-5 μm ; za razliku od svih prethodnih konsolidanata, *KSE* najviše utiče na stvaranje novih pora veličine 0,007-0,03 μm (Sl. 79), što potvrđuju i SEM ispitivanja (Sl. 80). Na fotografiji se jasno vidi deponovanje konsolidanta *KSE* u pori prosečne širine oko 50 μm i razvijanje mikroporslina/pora u silika-gelu.



Sl. 78. Histogram zastupljenosti pora u tretiranim uzorcima *grainstone* u odnosu na netretirani uzorak 42 (a) i kumulativne krive distribucije veličine pora u tretiranim uzorcima *grainstone* u odnosu na netretirani uzorak 42 (b)



Sl. 79. Kriva distribucije veličine pora izražena logdiferencijalnom zapreminom u netretiranom i tretiranom uzorku *grainstone* uzorka 42: a) uzorak 42 konsolidovan sa C; b) uzorak 42 konsolidovan sa CFW; c) uzorak 42 konsolidovan sa HV; d) uzorak 42 konsolidovan sa KSE



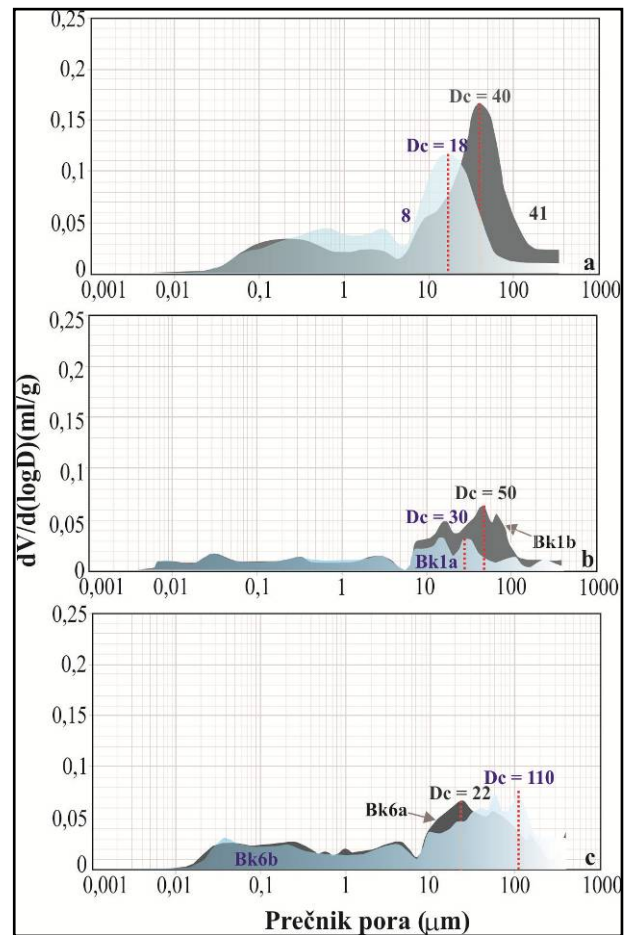
Sl. 80. BSE snimak konsolidovanog uzorka 42KSE2; deponovanje konsolidanta KSE u pori prosečne širine oko 50 µm i razvijanje mikroprslina/pora u silika-gelu

Rezultati ispitivanja **algarnih rudstone**, uzoraka 41 i 8 prikazani su u tabeli 13 i dijagramima distribucije veličine pora (Sl. 81a). Uzorci imaju bliske vrednosti P_{om} , malu razliku u vrednosti PP i bliske vrednosti srednjeg prečnika pora (Tabela 15). Razlike su međutim, izražene u distribuciji veličine pora (Tabela 15). Oba uzorka imaju unimodalnu raspodelu pora, ali sa različitim modama. Dok je u uzorku 41 dominantna populacija pora veličine 100-10 μm (56,81 %), moda uzorka 8 je u klasi veličine 10-0,01 μm - 58,38 % (Sl. 81a). Oba uzorka se karakterišu malim prisustvom srednjih kapilara i odsustvom malih kapilara. I pored sličnosti vrednosti srednjeg prečnika pora, veličina kritičnog prečnika pora varira od 50 μm u uzorku 41 do 15 μm u uzorku 8, ukazujući na razliku u pornoj mreži dostupnoj za kretanje fluida.

Parametri porne strukture uzoraka Bk1 i Bk6 se značajno razlikuju od uzoraka 41 i 8, prvenstveno u znatno nižim vrednostima otvorene poroznosti. Distribucije veličine pora prikazane na dijagramima krive logdiferencijalne zapremine intrudovane Hg u funkciji prečnika pora, saglasne su veličini pomenutih razlika (Sl. 81b, c). Uzorak Bk1 ima najmanju vrednost P_{om} (15,2 %) koju karakteriše dominantna zastupljenost pora veličine 10-100 μm i srednja vrednost kritičnog prečnika pora od 35 μm . Uzorak Bk6 ima veći sadržaj pora koje međusobno komuniciraju bez jasno izražene dominacije određene klase veličine pornog prečnika, ali sa evidentnim učešćem pora veličine 10-100 μm i 0,01-1 μm . Raspodela veličine pora u uzorcima je slična distribuciji u uzorcima 41 i 8.

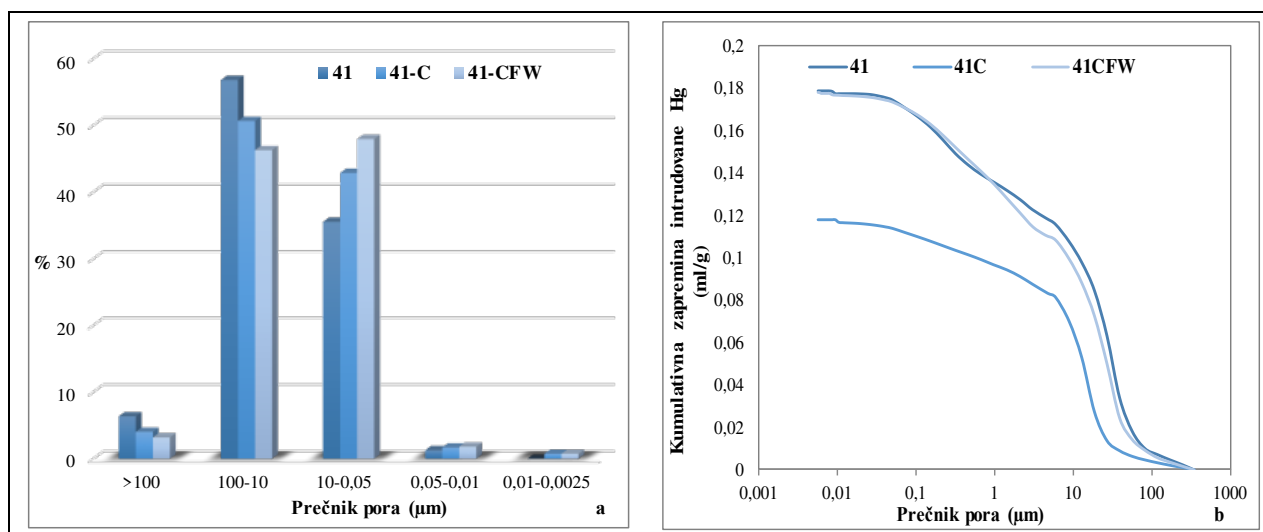
Nakon konsolidacije uzoraka *algarnih rudstone*, rezultati parametara poroznosti ukazuju na sledeće:

- Vrednost otvorene poroznosti se menja u malom opsegu, sa izuzetkom efekta *HV* i *CFW* kod uzorka 8, gde je registrovano smanjenje od 6-10 % (Tabela 13).
- Ukupna zapremina utisnute Hg nakon tretmana konsolidantom *C* je neznatno promenjena kod oba uzorka. Isti efekat se postiže sa *CFW* kod uzorka 41, dok uzorak 8 sa ovim konsolidantom pokazuje najveće smanjenje zapremine (35 %), a nešto manje efektuju *HV* (24 %) i *KSE* (14 %).
- U odnosu na nekonsolidovane uzorke, PP pokazuje varijabilne promene pod uticajem konsolidanata; pri tretmanu sa *C* kod uzorka 41 povećana je za ~70 %, a nepromenjena kod uzorka 8; efekat sa *CFW* je različit: kod uzorka 41 je registrovano povećanje od 81 %, a kod uzorka 8 smanjenje od 96 %; konsolidanti *KSE* i *HV* su izazvali markantno povećanje od 163 do 300 %.
- Veličina srednjeg prečnika pora je značajno smanjena kod oba uzorka sa svim tretmanima, u opsegu od 43 - 88 %, sa izuzetkom uzorka 8 gde su karbonatni konsolidanti inicirali neočekivano povećanje D (Tabela 13).
- Nakon konsolidacije uzoraka, distribucija pora zadobija bimodalni karakter samo nakon tretmana sa *C* i *CFW* kod uzorka 41; karbonatni konsolidanti rezultiraju dominacijom klasa veličine 10-100 μm i 0,05-10 μm , dok se alkoksisilani karakterišu preovlađujućom klasom velikih kapilara (Tabela 5, Sl. 82a).

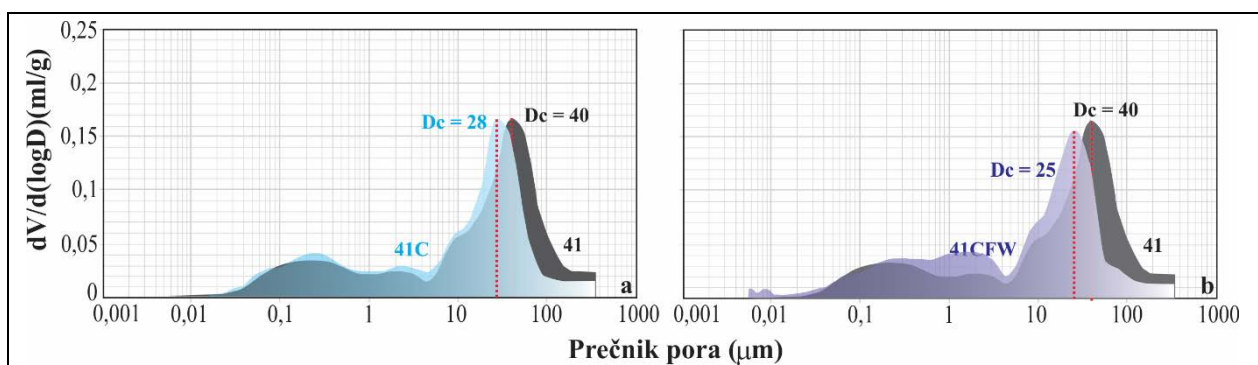


Sl. 81. Distribucija veličine pora izražena krivom logdiferencijalne zapremine intrudovane Hg u netretiranim uzorcima *algarnih rudstone*: a) distribucija pora u uzorcima 41 i 8; b-c) distribucija pora u uzorcima *algarnih rudstone* Bk1 i 6 (Neumann, 2008)

- Sadržaj velikih pora je varijabilan (smanjen za 2,5-3 % kod uzorka 41, a gotovo nepromenjen kod uzorka 8); Sa *C* i *CFW* smanjuje se sadržaj pora veličine 10-100 μm na račun povećanja velikih kapilara kod uzorka 41, dok je suprotan efekat detektovan kod uzorka 8 sa istim konsolidantima; *HV* inicira smanjenje velikih kapilara za 11 % na račun otvaranja malih kapilara (za 5 %), srednjih kapilara (za 3 %) i pora (za 2 %); tretmanom sa *KSE* registrovan je suprotan efekat: smanjenje sadržaja pora klase 10-100 μm na račun povećanja celokupne grupe kapilarnih pora (velikih, srednjih i malih) za oko 5 %.
- Dok kumulativne krive distribucije pora nakon konsolidacije prate krive netretiranih uzoraka uz izvesna pomeranja na račun kapilarnih pora, tretman uzorka 8 sa konsolidantom *C* je inicirao veću zapreminu utisnute žive (Sl. 84b).
- Vrednost D_c je smanjena sa karbonatnim konsolidantima u opsegu od 11-37 %, izuzev uzorka 8 gde je *C* inicirao povećanje za 11 %; *KSE* ne utiče na promenu vrednosti D_c , a *HV* smanjuje prečnik za 22 %.



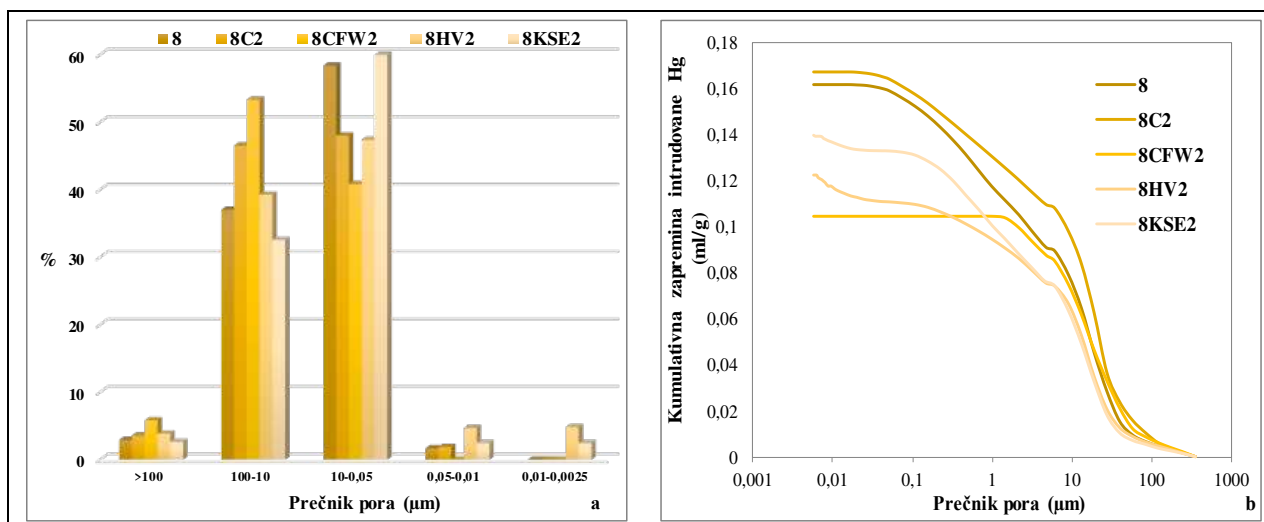
Sl. 82. Histogram zastupljenosti pora (a) i kumulativna krive distribucije veličine pora u uzorku 41 (b)



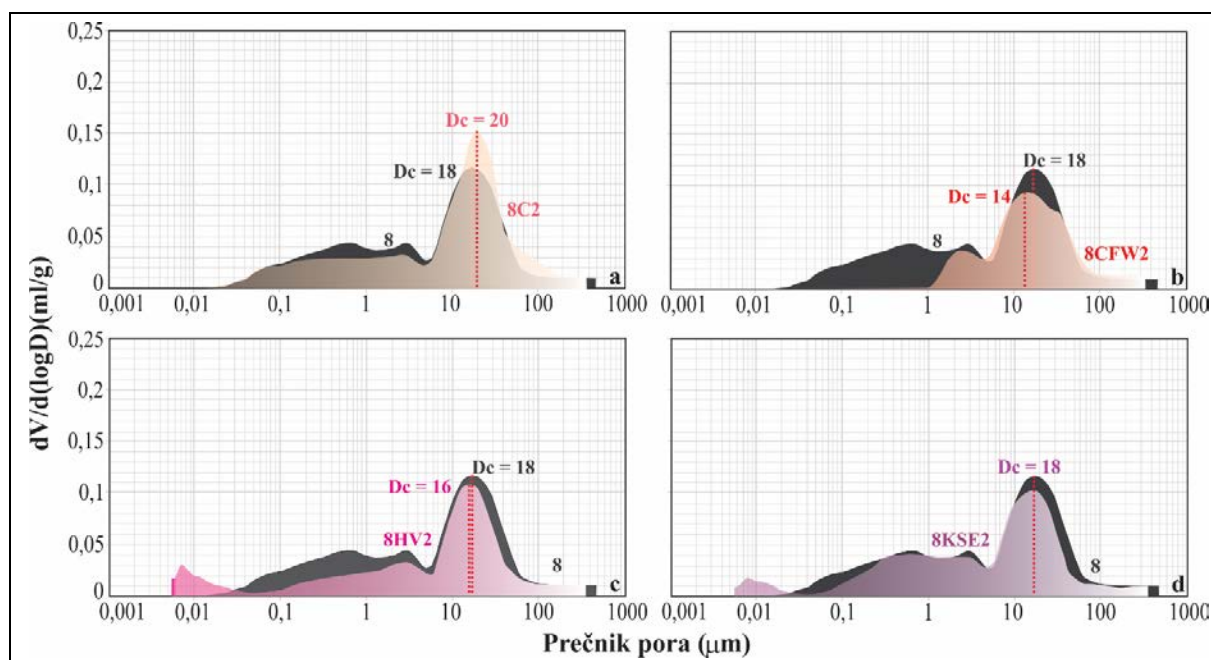
Sl. 83. Kriva distribucije veličine pora izražena logdiferencijalnom zapreminom u netretiranom i tretiranom uzorku algalnog *rudstone* uzorka 41: a) uzorak 41 tretiran konsolidantom *C*; b) uzorak 41 tretiran konsolidantom *CFW*

- Dijagram $dV/d(\log D)$ ukazuje da svi konsolidanti menjaju pornu strukturu: u uzorku 41 deponovanjem karbonatnih konsolidanata smanjen je sadržaj pora veličine prečnika 40-100 μm uz markantno povećanje pora veličine 0,2-5 μm , posebno izraženo tretmanom sa *CFW* koji ujedno inicira i otvaranje novih pora prečnika 0,005-0,01 μm (Sl. 83b); kod uzorka 8 konsolidant *C* povećava sadržaj pora veličine prečnika 15-30 μm i 50-110 μm , uz smanjenje pora u opsegu 0,1-5 μm (Sl. 85a); *CFW* konsolidant smanjuje sadržaj pora opsega prečnika 10-30 μm , neznatno se povećava u zoni prečnika 40-110 μm , dok izostaju pore prečnika do 1 μm usled deponovanja konsolidanta (Sl. 85b); primena konsolidanta *HV* skoro u potpunosti prati pornu distribuciju netretiranog kamena uz smanjenje sadržaja pora veličine 10-100 μm i 0,03-6 μm i

generisanje novih pora prečnika $<0,03 \mu\text{m}$ (Sl. 85c); primenom *KSE* konsolidanta, takođe je zadržana dominantnost istih klasa pora kao i u netretiranom uzorku, ali uz malo smanjenje sadržaja pora prečnika 10-100 μm , značajno smanjenje pora opsega 0,02-0,3 μm i stvaranje novih pora veličine $<0,02 \mu\text{m}$ (Sl. 85d).



Sl. 84. Histogram zastupljenosti pora (a) i kumulativna kriva distribucije veličine pora (b) nekonsolidovanog i konsolidovanog uzorka 8



Sl. 85. Krivadistribucije veličine pora izražena logdiferencijalnom zapreminom intrudovane Hg u netretiranim i tretiranim uzorcima algalnih *rudstone* uzorka 8: a) uzorak 8 tretiran konsolidantom C; b) uzorak 8 tretiran konsolidantom CFW; c) uzorak 8 tretiran konsolidantom HV; d) uzorak 8 tretiran konsolidantom KSE

14.3. Upijanje vode

Vrednosti **upijanja vode** (A_b) ispitivanih uzoraka **grainstone**, dobijene metodom imerzije, su relativno ujednačene što potvrđuje K_v i variraju u opsegu 11,1-16,9 %, sa srednjom aritmetičkom vrednošću od 12,6 % (Tabela 11).

Tretman različitim konsolidantima utiče na promenu upijanja vode na sledeći način (Tabela 12):

- kod uzoraka tretiranih konsolidantom C, promena sposobnosti A_b je zanemarljiva (srednja vrednost - 12,8 %);
- promena srednje aritmetičke vrednosti A_b (14,49 %) je niska nakon tretmana uzoraka sa CFW uz interesantno, mada neznatno, povećanje za 1,41 % kod uzorka 34;

- markantnije smanjenje vrednosti Ab (za 2 %) uzrokovali su alkoksisilani, a promene karakteriše visok koeficijent varijacije od 22,83 % (HV) do 43,52 % (KSE).

Upijanje vode kod uzoraka **algalnog rudstone** varira u rasponu od 7,4 do 15,9 %, sa srednjom aritmetičkom vrednošću od 12,5 % i koeficijentom varijacije (18,52 %) koji ukazuje na retko prisutne niže vrednosti Ab (manje od 10 %).

Ab konsolidovanih uzoraka je sledeće (Tabela 12):

- konsolidant C gotovo ne utiče na promenu upijanja vode;
- promena srednje aritmetičke vrednosti Ab (14,2 %) je niska nakon tretmana uzoraka sa CFW, uz ponovo neznatno povećanje za 0,93 % kod uzorka 41;
- sa konsolidantom KSE, upijanje vode je homogeno sa prosečnim smanjenjem za 1,3 %, dok je sa HV smanjenje za 2 %.

14.3.2. Kapilarno upijanje vode

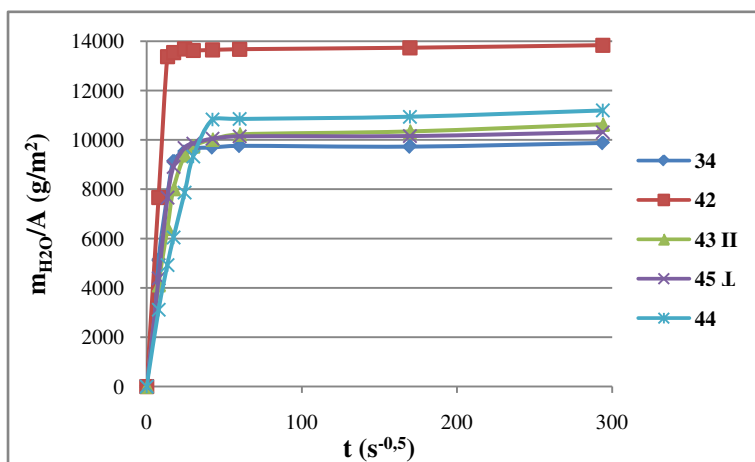
Način i trend kapilarnog upijanja vode netretiranih uzoraka *grainstone* i *algalnog rudstone*, kao i istih uzoraka tretiranih različitim konsolidantima, predstavljeni su dijagramima odnosa mase upijene vode po jedinici površine u funkciji kvadratnog korena vremena (Sl. 86). Osim grafičkog prikaza krivama kapilarnog upijanja, rezultati su prikazani i numeričkim parametrima i to: vremenskim intervalom u kome dolazi do prelaska iz asimptotskog toka u stacionarni režim upijanja (t_i), brzinom kapilarne sorpcije izraženom koeficijentom kapilarnog upijanja (C), količinom apsorbirane vode nakon 24 h (W_c) izraženom u g/m^2 , kao i procentualnom razlikom ova dva parametra između konsolidovanih i netretiranih uzoraka (ΔC i ΔW_c) (Tabela 16). Za uzorke sa izraženom tankom slojevitošću (43 i 45), prikazani su rezultati ispitivanja paralelno, odnosno upravno na ravan anizotropije.

Tabela 16. Parametri kapilarnog upijanja vode netretiranih i konsolidovanih uzoraka *grainstone* i *algalnog rudstone*

<i>Grainstone</i>						<i>Algalni rudstone</i>					
Uzorak	t_i (min)	C ($g/m^2 \cdot s^{-0,5}$)	ΔC (%)	W_c (g/m^2)	ΔW_c (%)	Uzorak	t_i (min)	C ($g/m^2 \cdot s^{-0,5}$)	ΔC (%)	W_c (g/m^2)	ΔW_c (%)
42	3	997	/	13841	/	8	30	215	/	10196	/
42C1	10	528	-47	13087	-5	8C1	60	143	-33	9420	-8
42C2	3	931	-7	12750	-8	8C2	60	153	-29	9778	-4
42CFW2	5	737	-26	13653	-1	8CFW2	30	203	-6	9531	-7
42KSE1	3	445	-55	8428	-39	8KSE1	5	222	+3	6504	-36
42KSE2	5	336	-66	8750	-37	8KSE2	5	223	+4	6355	-38
42HV1	60	54,6	-95	9945	-28	8HV1	60	12,8	-94	1809	-82
42HV2	60	72,8	-93	9834	-29	8HV2	60	26,6	-88	4761	-53
34	5	527		9876		41	10	415		10895	
34C	30	212	-60	9633	-2	41C	30	227	-45	9951	-9
34CFW	10	365	-31	9600	-3	41CFW	10	340	-18	10363	-5
34KSE	15	216	-59	6576	-33	41KSE	15	276	-33	8511	-22
34HV	60	37,4	-93	4807	-51	41HV	60	26,3	-94	4583	-58
43I	15	325		10633		11	5	513		9180	
43CI	15	269	-17	9702	-9	11C	5	388	-24	8650	-6
43KSEI	10	221	-32	6323	-41	11KSE	5	333	-35	5912	-36
43HVI	60	11,5	-96	2058	-81	11HV	15	45,4	-91	3373	-63
45L	10	395		10316		15	10	434		11456	
45CL	15	234	-41	9854	-4	15C	60	96,5	-78	5925	-48
45KSEL	15	198	-50	8535	-17	15KSE	5	388	-11	7484	-35
45HVL	60	10,9	-97	1199	-88	15HV	60	29,4	-93	4019	-65
44	30	255		11195		23	30	219		10019	
44C	60	141	-45	10058	-10	23C	60	209	-5	9684	-4
44KSE	15	171	-33	4745	-58	23KSE	15	237	+8	8437	-16
44HV	60	26,6	-90	3569	-68	23HV	60	12,0	-95	2164	-78

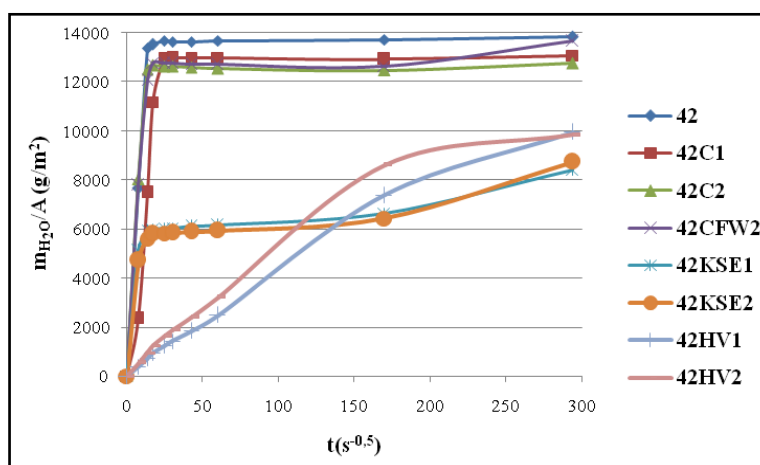
Pre analize rezultata merenja, potrebno je napomenuti da je na uzorcima *grainstone* 42 i algalnog *rudstone* 8, ispitivana efikasnost tretmana sa pokrivenom i otkrivenom površinom evaporacije rastvarača u prvih 48 h nakon aplikacije konsolidanta. Način i trend kapilarnog upijanja vode nakon aplikacije konsolidanta u ova dva režima sušenja, predstavljeni su na slikama Sl. 87 i 90. Ostali uzorci su konsolidovani u režimu pokrivena površina evaporacije. Način i trend kapilarnog upijanja vode tih uzoraka, prikazani su krivama kapilarnog upijanja na slikama Sl. 88 i 91.

Netretirani uzorci *grainstone* imaju trend kapilarnog upijanja koji na početku ima asimptotski tok, a nakon određenog vremena prelazi u stacionarni režim upijanja. Linearnost krive u uzlaznom toku ukazuje na homogenu poroznost uzoraka (Beck et al., 2003) (Sl. 86). Vrednosti C kod analiziranih uzoraka ukazuju na različitu kinetiku kapilarnog upijanja. Uzorak 42 upadljivo odskoče sa C - 997 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-0,5}$, što ukazuje na izuzetno brzu sorpciju. Vrednosti ostalih uzoraka variraju od 225 do 527 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-0,5}$. (Tabela 16). Količina apsorbirane vode (W_c), nakon 24 h, najveća je kod uzorka 42. Iako se uzorak 44 odlikuje najsporijom sorpcijom, po količini ukupno apsorbirane vode na kraju testa, on nadmašuje uzorke 34, 43 i 45 kod kojih je upijanje gotovo podjednako (Sl. 86, Tabela 16).



Sl. 86. Krive kapilarnog upijanja vode ispitivanih uzoraka netretiranog *grainstone*

Kod tretiranih *grainstone* uzoraka konsolidantima C, CFW i KSE nema promene u načinu i trendu kapilarnog upijanja u odnosu na netretirane uzorke (osim kod uzorka 45CL), ali se uočavaju razlike u kinetici kapilarnog upijanja, kao i u količini apsorbirane vode nakon 24 h. Konsolidant HV kod svih uzoraka bitno menja način kapilarnog upijanja, kriva nema jasno izražene zone i uzorci tokom 24 h ne dostignu potpunu zasićenost (Sl. 87 i 88).

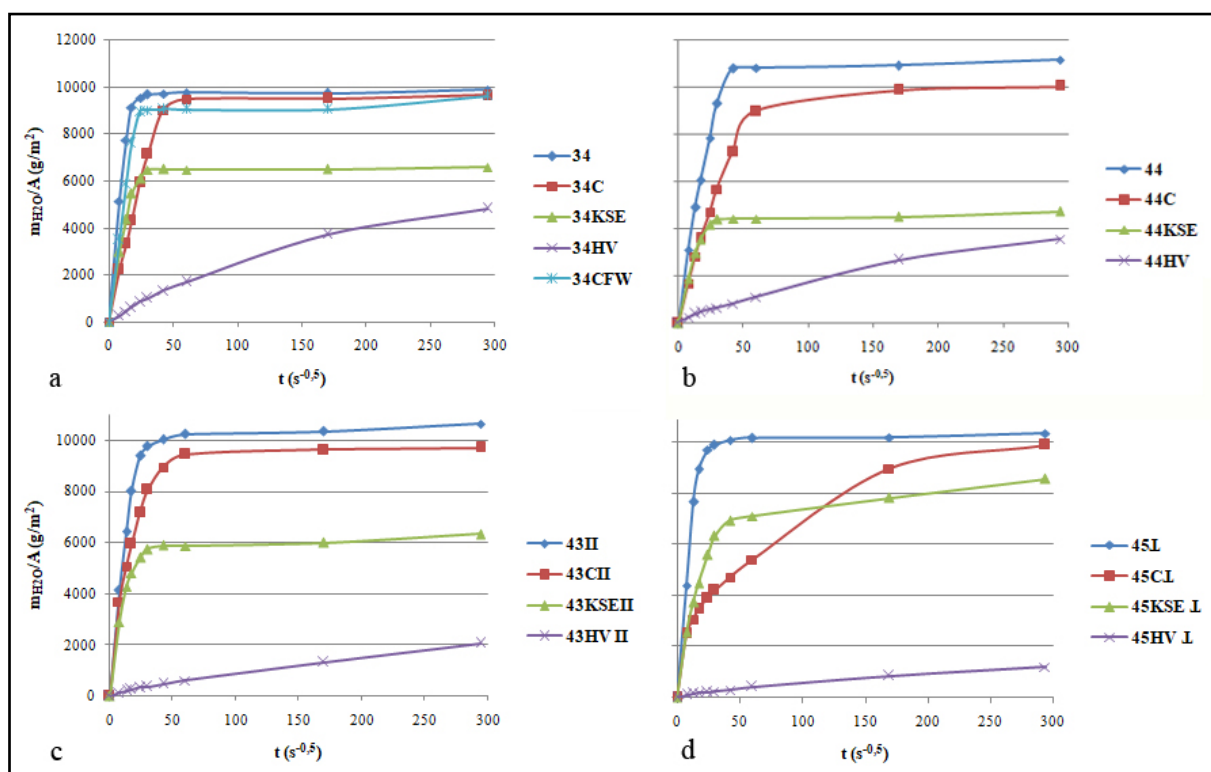


Sl. 87. Krive kapilarnog upijanja vode uzorka 42 tretiranog konsolidantima

Efekti konsolidanta C na kapilarno upijanje vode, posmatrani su najpre za tretman konsolidacije u jednom ciklusu i u različitim režimima evaporacije konsolidanta (Sl. 87). Sušenje u režimu otvorene površine evaporacija (42C1) iniciralo je smanjenje koeficijenta kapilarnog upijanja za 47 %, dok pri

pokrivanju površine vlažnom pulpom (42C2), kinetika kapilarnog upijanja vode gotovo ostaje neizmenjena. Apsorpcija vode nakon 24 h, neznatno je smanjena – za 5 % (42C1) i za 8 % (42C2).

Kod uzoraka tretiranih istim konsolidantom u četiri ciklusa aplikacije, C je smanjen u proseku za 50 %. Kod onih sa izraženom tankom slojevitosti (43 i 45), uočava se razlika u načinu i trendu kapilarnog upijanja vode u odnosu na orijentaciju uzorka tokom konsolidacije.²⁷ Konsolidacija paralelno tankoj slojevitosti (43Cl), rezultira manjom promenom u kinetici kapilarnog upijanja – C je za 17 % manji od netretiranog uzorka. Kod uzorka konsolidovanog upravno na tanku slojevitost (45CL), brzina kapilarne sorpcije je slična drugim tretiranim uzorcima, ali nelinearnost krive u asimptotskom toku ukazuje na nehomognu pornu strukturu (Sl. 88). Količina ukupno apsorbovane vode nakon 24 h, gotovo je podjednaka netretiranim uzorcima (smanjenje je u opsegu 2-10 %).



Sl. 88. Krive kapilarnog upijanja vode uzorka tretiranog konsolidantima: a) uzorak 34; b) uzorak 44; c) uzorak 43 konsolidovan i ispitivan paralelno tankoj slojevitosti; d) uzorak 45 konsolidovan i ispitivan upravno na tanku slojevitost

Konsolidant *CFW* inicira umereno usporavanje sorpcije vode. C uzorka 42 (konsolidovanog u jednom ciklusu aplikacije) smanjen je za 26 %, dok je kod uzorka 34 (konsolidovanog u dva ciklusa) koeficijent manji za 31 % u odnosu na netretiran uzorak. Nakon 24 h, apsorbovana količina vode je gotovo jednaka netretiranim uzorcima. Međutim, u stacionarnom režimu upijanja dolazi do blagog porasta apsorpcije vode nakon 8 h kod oba uzorka, što ukazuje da se konačno vodozasićenje postiže nakon istiskivanja zarobljenog vazduha iz pora (Beck et al., 2003) (Sl. 87 i 88).

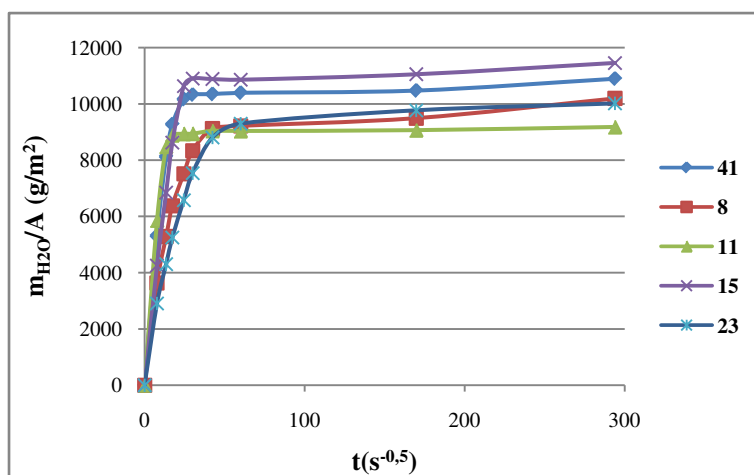
Brzina kapilarne sorpcije uzorka tretiranih konsolidantom *KSE*, značajno je smanjena (33 do 65 %) u odnosu na netretirane uzorke. Pokrivenost površine evaporacije rastvarača (42KSE2), inicira nešto sporiju sorpciju u odnosu na nepokriven uzorak (42KSE1). Pravac toka konsolidacije u odnosu na tanku slojevitost, takođe utiče na razliku u brzini sorpcije i količinu ukupno apsorbovane vode. Uzorak konsolidovan upravno na tanku slojevitost (45CL) sporije apsorbuje, ali je količina ukupno apsorbovane vode nakon 24 h manja kod uzorka konsolidovanog paralelno sa tankom slojevitosti (43KSEII) (Tabela 16). Apsorpcija vode nakon 24 h, svih uzoraka *grainstone*, smanjena je u proseku za 40 %. Kod uzorka 42, 43 i 45 konsolidovanih sa *KSE*, u stacionarnom režimu upijanja, količina apsorbovane vode raste u poslednjem intervalu vremena (Sl. 87 i 88).

²⁷ Ispitivanje kapilarnog upijanja vode konsolidovanog uzorka, vršeno je sa istom orijentacijom kontaktne površine kao tokom konsolidacije.

Konsolidant *HV* je uzrokovao izuzetno veliko smanjenje *C*, u rasponu od 93 do 97 %. Nakon 24 h, količina apsorbirane vode je takođe značajno manja (od 51 do 88 %). Izuzetak je uzorak 42, gde smanjenje iznosi 28 %. Nije registrovana razlika vezano za režim sušenja uzorka. Takođe, tretman uzoraka 43 i 45 ne pokazuje razliku u efektima kapilarnog upijanja u odnosu na teksturnu anizotropiju (Tabela 16).

Kod **algalnog rudstone**, uzorci se takođe odlikuju jasno definisanom prvom zonom sa asimptotskim tokom upijanja vode, koji nakon određenog vremena prelazi u stacionarni režim. U prvoj zoni, kriva svih uzoraka je linearna, a *C* varira od 215 do 513 $\text{g/m}^2 \cdot \text{s}^{-0,5}$. Najveću apsorpciju nakon 24 h ima uzorak 15, dok je najmanje vode apsorbirao uzorak 11 (Tabela 16). Brzina sorpcije i količina apsorbirane vode uzoraka 8 i 23, gotovo su podjednake. Kod uzoraka 41, 15 i najizraženije kod 8, u poslednjem intervalu vremena kriva pokazuje blag porast, ukazujući na proces istiskivanja vazduha zarobljenog u porama (Beck et al., 2003) (Sl. 89).

Primenom konsolidanata *C*, *CFW* i *KSE* prva zona kapilarnog upijanja ostaje jasno definisana uz promenu kinetike kapilarnog upijanja. Apсорpcija vode nakon 24 h ostaje gotovo neizmenjena primenom konsolidanata *C* i *CFW*, dok je smanjenje značajnije primenom *KSE*. Konsolidant *HV* inicira promenu u načinu i trendu kapilarnog upijanja vode na isti način kao kod uzoraka *grainstone*, gde zone kapilarnog upijanja nisu jasno definisane, a uzorci ne dostižu zasićenje nakon 24 h.



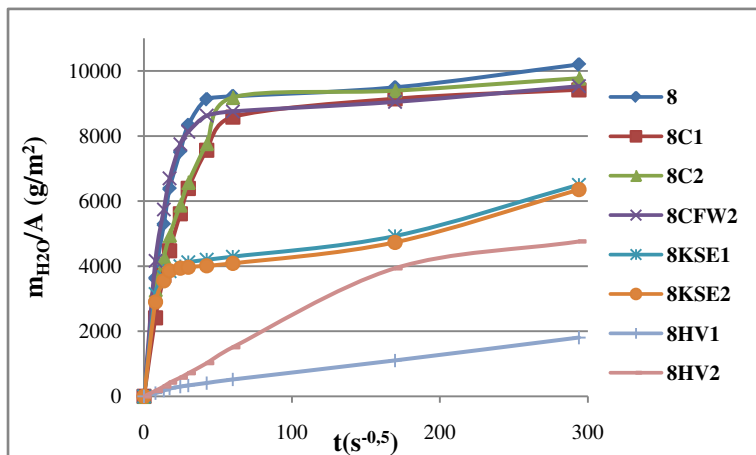
Sl. 89. Krive kapilarnog upijanja vode ispitivanih uzoraka netretiranog algalnog *rudstone*

Kod uzorka 8 tretiranog konsolidantom *C* u jednom ciklusu, koeficijent kapilarnog upijanja vode, kao i *Wc*, manji su sa otvorenom površinom evaporacija rastvarača u odnosu na tretman pri pokrivenoj površini (Tabela 16, Sl. 90). Kod uzoraka tretiranih istim konsolidantom u 4 ciklusa, veličina smanjenja varira u rasponu 5-78 % za *C* odnosno 6-48 % za *Wc* (Tabela 16, Sl. 91).

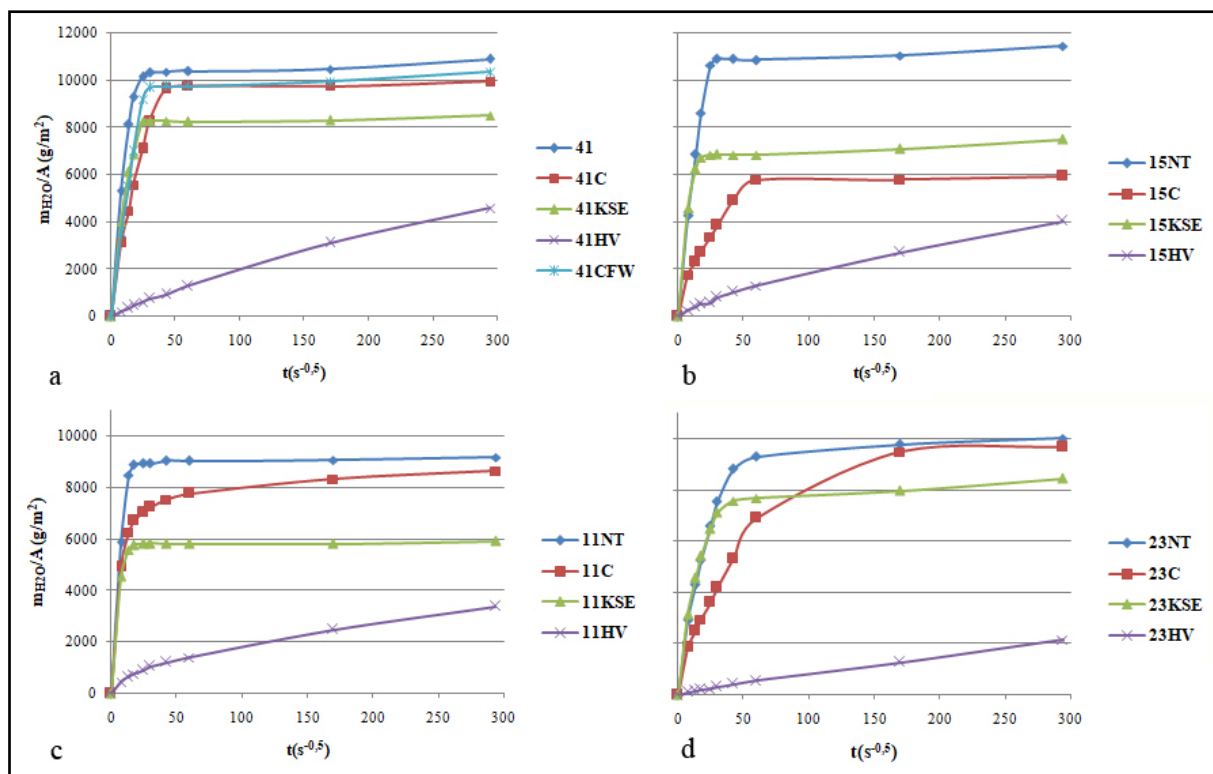
Sa konsolidantom *CFW*, koeficijent kapilarnog upijanja uzorka 8 (konsolidovanog u jednom ciklusu aplikacije) smanjen je za 6 %, dok je kod uzorka 41 (konsolidovanog u dva ciklusa) koeficijent manji za 18 % u odnosu na netretiran uzorak. Nakon 24 h, apсорpcija vode je u proseku za 8 % manja u odnosu na netretirane uzorke. Konsolidant *KSE* inicira izvesno povećanje *C* od 3 do 8 % samo kod uzoraka 8 i 23, dok se kod ostalih registruje očekivano smanjenje u rasponu od 11 do 35 %. Apсорpcija vode nakon 24 h, smanjena je kod svih uzoraka u opsegu 16-38 % (Tabela 16). Nisu registrovani efekti različitih režima sušenja uzoraka na tok apсорpcije. Kod svih uzoraka konsolidovanih sa *KSE* (izuzev uzorka 11 i 41), u stacionarnom režimu upijanja količina apsorbirane vode raste, što je posebno izraženo kod uzorka 8 (Sl. 90 i 91).

Smanjenje *C* primenom konsolidanta *HV*, izuzetno je veliko i kod uzoraka algalnog *rudstone*, od 88 do 95 %. Nakon 24 h, količina apsorbirane vode je takođe značajno manja (od 53 do 82 %) (Tabela 16). Primetna je razlika u kapilarnom upijanju vode uzoraka koji su konsolidovani u različitim režimima sušenja. Uzorak konsolidovan u uslovima otkrivene površine rastvarača (8HV1), odlikuje

se manjim koeficijentom upijanja vode, kao i manjom apsorpcijom vode nakon 24 h u odnosu na pokriven uzorak (Sl. 90).



Sl. 90. Krive kapilarnog upijanja vode uzorka 8 tretiranog konsolidantima



Sl. 91. Krive kapilarnog upijanja vode uzorka 41 tretiranog konsolidantima

15. APSORPCIJA I DEPONOVANJE KONSOLIDANATA

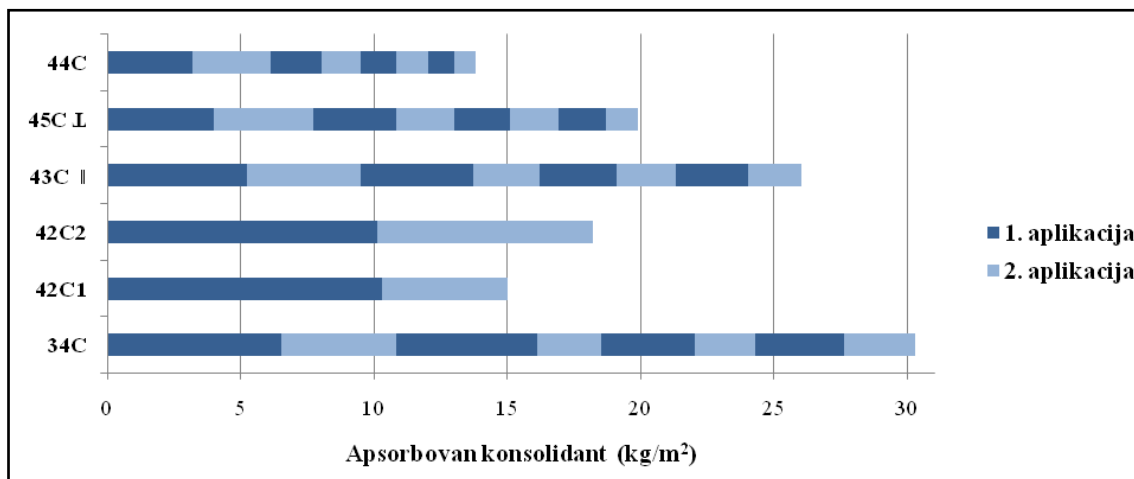
Ocena efektivnosti primenjenog tretmana konsolidacije ispitana je i merenjem količine apsorbovanog i deponovanog konsolidanta. U tabeli 7 prikazani su rezultati količina apsorbovanog (AK) i deponovanog konsolidanta (DK) nakon osam nedelja od aplikacije. Takođe je prikazan i priraštaj konsolidanta (DK/AK), kao i procentualno povećanje mase uzoraka nakon konsolidacije (Δm). ApSORPCIJA konsolidanata uzoraka pri svakoj aplikaciji prikazana je i grafički – histogramima (Sl. 92-97).

Tabela 17. ApSORPCIJA i deponovanje konsolidanata u uzorcima *grainstone* i *algalnog rudstone*

Uzorak	AK (kg/m ²)	DK (kg/m ²)	DK/AK	Δm (%)	Uzorak	AK (kg/m ²)	DK (kg/m ²)	DK/AK	Δm (%)
Grainstone + C					Algalni rudstone + C				
34C	30,24	1,12	0,04	1,3	41C	28,73	0,85	0,03	1,2
42C1	14,96	0,66	0,04	0,7	8C1	5,97	0,27	0,04	0,3
42C2	18,20	0,58	0,03	0,7	8C2	6,17	0,25	0,04	0,3
43C I	25,93	0,85	0,03	0,9	11C	26,93	0,91	0,03	1,1
45C L	19,88	0,61	0,03	0,6	15C	26,79	0,89	0,03	1
44C	13,87	0,33	0,02	0,3	23C	16,32	0,53	0,03	0,6
\bar{x}	22,48	0,73	0,03	0,77	\bar{x}	24,69	0,79	0,03	0,98
min	13,87	0,33	0,02	0,3	min	16,32	0,53	0,03	0,60
max	30,24	1,12	0,04	1,3	max	28,73	0,91	0,03	1,20
St.Dev.	7,15	0,33	0,01	0,43	St.Dev.	5,65	0,18	0,00	0,26
KV	31,77	46,33	27,22	55,12	KV	22,89	22,44	0,00	26,97
Grainstone + CFW					Algalni rudstone + CFW				
34CFW	16,52	1,33	0,08	1,5	41CFW	18,15	1,36	0,09	1,8
42CFW2	15,20	0,91	0,06	1	8CFW2	7,81	0,57	0,07	0,6
\bar{x}	15,86	1,12	0,07	1,25	\bar{x}	12,98	0,97	0,08	1,2
Grainstone + KSE					Algalni rudstone + KSE				
34KSE	7,27	1,17	0,16	1,6	41KSE	10,59	2,40	0,23	3,4
42KSE1	14,58	2,67	0,18	3	8KSE1	10,08	1,82	0,18	2,1
42KSE2	14,29	2,64	0,18	3	8KSE2	10,02	1,81	0,18	2
43KSE I	9,76	2,68	0,27	2,8	11KSE	8,02	1,62	0,20	2,9
45KSE L	9,59	2,18	0,23	2,2	15KSE	9,90	2,37	0,24	3,9
44KSE	5,39	1,11	0,21	2,4	23KSE	11	2,94	0,27	3,9
\bar{x}	10,15	2,07	0,21	2,5	\bar{x}	9,93	2,16	0,22	3,03
min	5,39	1,11	0,16	1,6	min	8,02	1,62	0,18	2,00
max	14,58	2,68	0,27	3,0	max	11,00	2,94	0,27	3,90
St.Dev.	3,70	0,75	0,04	0,54	St.Dev.	1,02	0,49	0,03	0,85
KV	36,39	36,07	19,69	21,91	KV	10,32	23,05	16,68	27,95
Grainstone + HV					Algalni rudstone + HV				
34HV	9,83	3,08	0,31	4,0	41HV	9,68	2,95	0,30	4,3
42HV1	12,51	3,31	0,27	3,9	8HV1	8,24	2,09	0,25	2,3
42HV2	13,54	3,71	0,27	4,0	8HV2	9,03	2,31	0,26	2,7
43HV I	8,58	2,51	0,29	2,4	11HV	6,82	2,39	0,35	3,5
45HV L	7,58	2,25	0,30	2,1	15HV	9,10	2,79	0,31	3,7
44HV	8,90	2,70	0,30	3,0	23HV	8,86	2,93	0,33	3
\bar{x}	10,16	2,93	0,29	3,2	\bar{x}	8,62	2,58	0,30	3,25
min	7,58	2,25	0,27	2,1	min	6,82	2,09	0,25	2,3
max	13,54	3,71	0,31	4,0	max	9,68	2,95	0,35	4,30
St.Dev.	2,36	0,54	0,01	0,85	St.Dev.	0,99	0,36	0,03	0,72
KV	23,21	18,51	5,77	26,43	KV	11,55	14,02	12,99	22,34

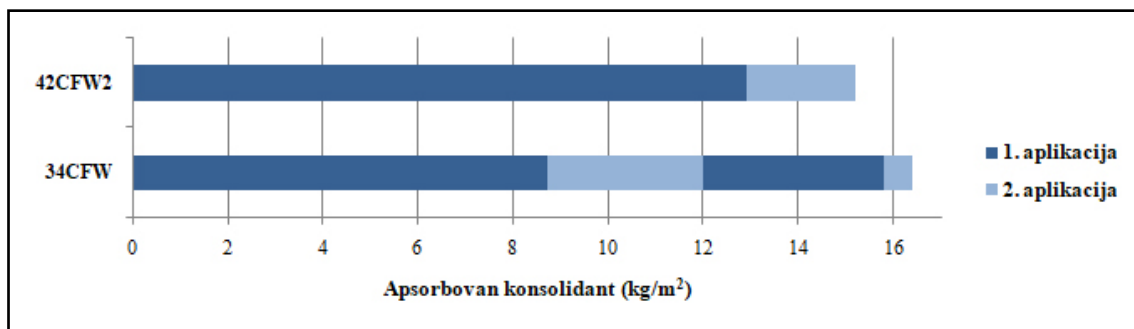
Pri interpretaciji rezultata apSORPCIJE i deponovanja konsolidanata, ponašanje konsolidanta C u uzorcima *grainstone* 42 i *algalnog rudstone* 8 (gde je konsolidant apliciran samo jednim ciklusom) analizirano je individualno u odnosu na ostale uzorke, usled različitog broja primenjenih aplikacija. Zbog toga su, pri statističkoj obradi podataka i proračunu srednje vrednosti, standardne devijacije i koeficijenta varijacije (Tabela 17), iz analize isključeni rezultati dobijeni za ta dva uzorka.

Apsorpcija konsolidanta *C* kod uzoraka *grainstone* varira sa visokim K_v -31,77 %. Konsolidacija u jednom ciklusu rezultirala je povećanjem inicijalne mase uzoraka od 0,7 %, dok je pri višestrukoj aplikaciji ona uvećana za samo 0,75 %. Priraštaj konsolidanta je u proseku 0,03. Aplikacija u pravcu paralelno tankoj slojevitosti inicira veću količinu apsorbovanog konsolidanta i posledično veću količinu deponovane aktivne materije u odnosu na aplikaciju u pravcu upravnom na tanku slojevitost (Tabela 17). Druga aplikacija pri svakom ciklusu, karakteriše se manjom količinom apsorbovanog konsolidanta sa padom od 8 do 55 % (Sl. 92). Takođe, ukupna apsorpcija u svakom narednom ciklusu je manja od kumulativne apsorpcije njemu prethodnog ciklusa (2. ~35 %, 3. ~25 %, 4. ~20 %).



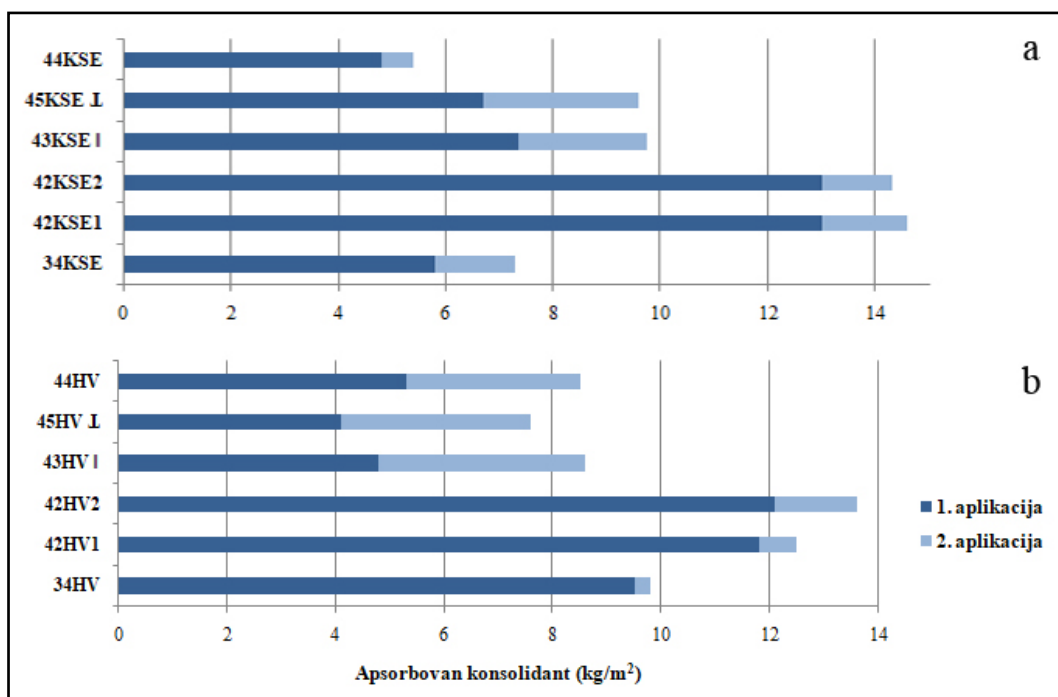
Sl. 92. Količine apsorbovanog konsolidanta *C* pri ciklusima aplikacije uzoraka *grainstone* (jedan ciklus podrazumeva dve aplikacije)

Sa *CFW* inicijalna masa uzorka konsolidovanog u jednom ciklusu povećana je za 1 %, dok su dva ciklusa rezultirala povećanjem od 1,5 %. Priraštaj konsolidanta je u proseku 0,07. Posmatrajući količinu apsorpcije, smanjenje u drugoj aplikaciji je ~70 % (Sl. 93). Treća aplikacija nije uzeta u obzir pri razmatranju rezultata, zbog zanemarljivo male količine apsorpcije. Drugi ciklus konsolidacije, karakteriše se istim trendom opadanja apsorbovane količine (65 % manje u odnosu na prvi ciklus).



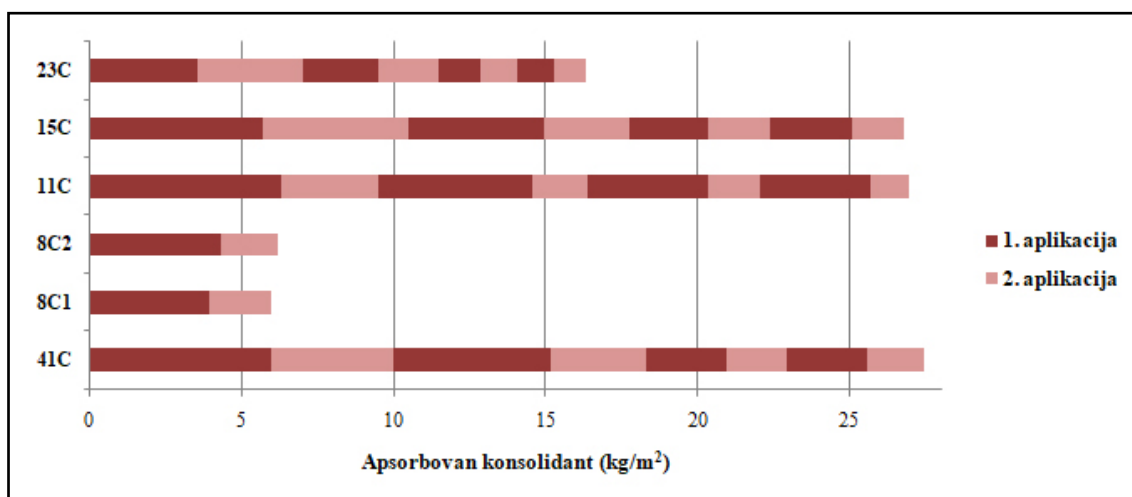
Sl. 93. Količine apsorbovanog konsolidanta *CFW* pri ciklusima aplikacije uzoraka *grainstone*

Apsorpcija alkoksisilana je ujednačena prema srednjim vrednostima, iako oba konsolidanta imaju izražen koeficijent varijacije (KSE -36,39 % i HV -23,31 %). Ipak, priraštaj je bolji sa HV (0,29- HV , 0,21- KSE), što je rezultovalo izraženijim deponovanjem i većim prosečnim povećanjem inicijalne mase (KSE -2,5 %, HV - 3,2 %). Aplikacija u pravcu paralelno tankoj slojevitosti, i sa ovim konsolidantima, inicira veću apsorpciju i deponovanje u odnosu na apsorpciju upravnu na tanku slojevitost. Posmatrajući apsorbovane količine kroz aplikacije, trend varijabilnog pada u drugoj, registrovan je i sa alkoksisilanima (KSE : 58-90 %, HV : 25-97 %) (Sl. 94).



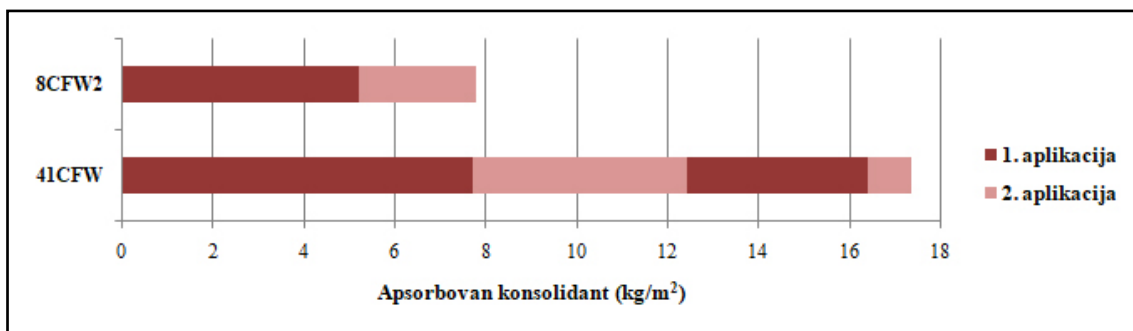
Sl. 94. Količine apsorbovanog konsolidanta *KSE* i *HV* pri aplikacijama u jednom ciklusu uzoraka *grainstone*

Kod **algalnog rudstone**, rezultati merenja apsorpcije i deponovanja konsolidanta *C*, prikazani u tabeli 17, pokazuju da su uzorci konsolidovani u jednom ciklusu, apsorbivali značajno manje konsolidanta od uzoraka koji su konsolidovani u četiri ciklusa. Aplikacija u jednom ciklusu je povećala inicijalne mase uzoraka za 0,3 %, dok je prosečno povećanje mase višestruko tretiranih uzoraka 0,75 % sa K_v 27 %. Priraštaj konsolidanta iznosi 0,03. Histogram pokazuje da je količina apsorbovanog konsolidanta pri prvoj aplikaciji ujednačena kod svih uzoraka i da je od 3 do 57 % manja u drugoj aplikaciji (Sl. 95). Isti trend se nastavlja kroz sva četiri ciklusa, tako da je u svakom narednom manja od kumulativne apsorpcije njemu prethodnog ciklusa (u 2. ~30 %, u 3. ~20 %, u 4. ~10 %).



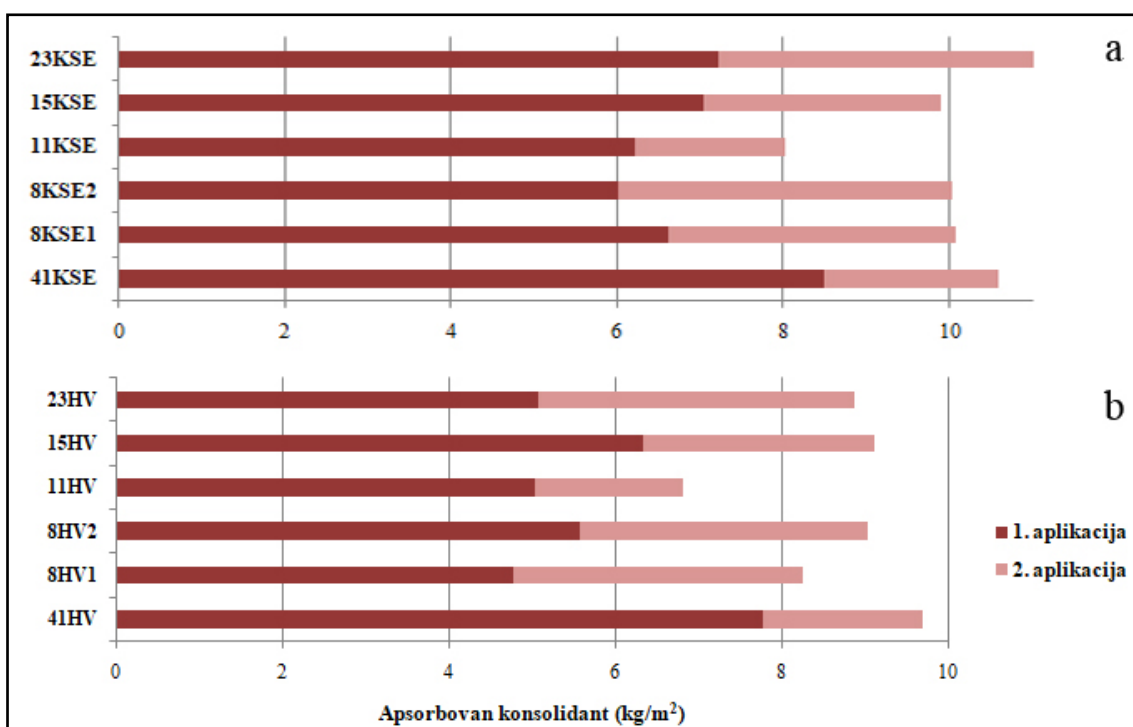
Sl. 95. Količine apsorbovanog konsolidanta *C* pri aplikacijama u četiri ciklusa uzoraka *algalnog rudstone*

Apsorpcija konsolidanta *CFW* u jednom ciklusu, rezultirala je povećanjem mase uzorka za 0,6 %, a u dva ciklusa za 1,8 %. Priraštaj konsolidanta je u proseku 0,08. Apsorpcija konsolidanta *CFW* smanjuje se u drugoj aplikaciji za oko 50 % u odnosu na prvu. Trend smanjenja apsorbovanog konsolidanta se nastavlja i u drugom ciklusu konsolidacije koji je rezultirao 60 % manjom apsorpcijom (Sl. 96).



Sl. 9663. Količine apsorbovanog konsolidanta *CFW* pri ciklusima aplikacije uzoraka algalnog *rudstone*

Apsorpcija alkoksasilana je manje varijabilna u odnosu na *grainstone* (Kv: *KSE*-10,32 %, *HV*-11,55 %). Iako je priraštaj veći sa *HV*, povećanje inicijalne mase uzoraka je u proseku 3 % sa oba konsolidanta. Apsorpcija pri prvoj aplikaciji, relativno je ujednačena, dok uzorak 41 apsorbuje značajno više od ostalih. U drugoj aplikaciji apsorpcija oba konsolidanta ima trend smanjenja koji varira u rasponu 25-75 % u odnosu na prvu aplikaciju (Sl. 97).



Sl. 97. Količine apsorbovanog konsolidanta *KSE* i *HV* pri aplikacijama u jednom ciklusu uzoraka algalnog *rudstone*

16. POVRŠINSKA DEKOHEZIJA - SCOTCH TAPE TEST

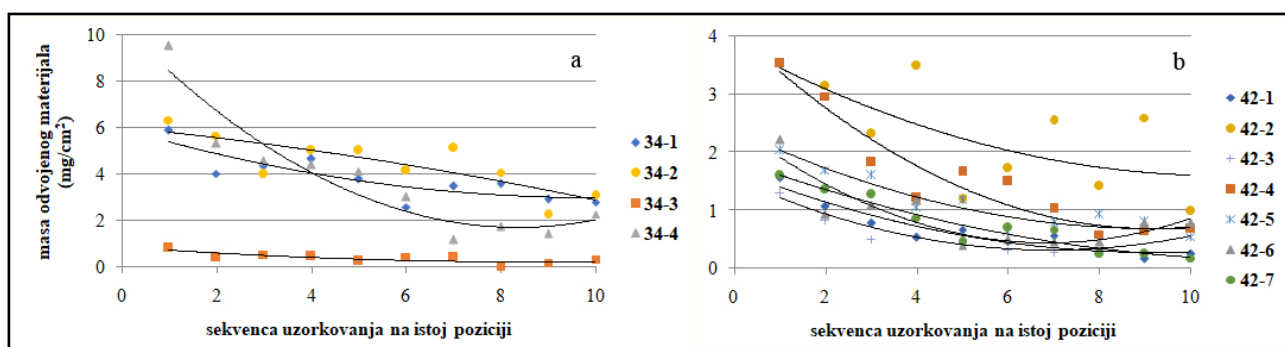
Rezultati ispitivanja površinske dekohezije mineralnih komponenti uzoraka *grainstone* i algalnog *rudstone*, pre i nakon tretmana konsolidantima, dobijeni su metodom *Scotch tape* testa. Rezultati dekohezije prikazani su grafički, dijagramima odnosa gubitka mase po jedinici uzorkovane površine (mg/cm^2) za 10 uzastopnih merenja na istoj poziciji pre konsolidacije i nakon očvršćavanja konsolidanata (Sl. 98-102), kao i numerički, kroz mase odvojenog materijala (Tabela 18).²⁸

Površine nekonsolidovanih uzoraka *grainstone* ispoljavaju različit stepen površinske dekohezije mineralnih zrna. Dekohezija netretirana četiri opitna tela uzorka 34, izražena kao ukupna količina odvojenog površinskog materijala, varira u rasponu $2,72\text{-}32,86 \text{ mg}/\text{cm}^2$, sa srednjom aritmetičkom vrednošću od $21,68 \text{ mg}/\text{cm}^2$ (Tabela 18). Kod netretiranih sedam opitnih tela uzorka 42, dekohezija je u rasponu $3,65\text{-}16,30 \text{ mg}/\text{cm}^2$ sa srednjom aritmetičkom vrednošću od $7,29 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Promena mase dekoherentnog materijala kamena za svaku sekvencu ispitivanja (1-10), netretiranih uzoraka 34 i 42 prikazana je dijagramima polinomialnih funkcija (Sl. 98).

Tabela 18. Masa odvojenog materijala sa površine ispitivanih uzoraka pre i nakon konsolidacije

Konsolidant	Uslovi sušenja	Uzorak	m_N	m_T	Δm	Uzorak	m_N	m_T	Δm
			(mg/cm^2)				(mg/cm^2)		
Grainstone						Algalni rudstone			
C	uslovi 2	34-1	28,3	6,33	- 78	41-1	27,72	3,47	- 87
	uslovi 1	42-1	3,73	2,22	- 41	8-1	2,97	1,09	- 63
	uslovi 2	42-2	16,3	3,16	- 81	8-2	2,90	1,05	- 64
CFW	uslovi 2	34-2	32,86	0,77	- 98	41-2	47,09	0,81	- 98
	uslovi 2	42-3	3,65	1,22	- 67	8-3	5,97	4,12	- 31
KSE	uslovi 2	34-3	2,72	0	/	41-3	30,88	0,44	- 99
	uslovi 1	42-4	9,16	0	/	8-4	6,34	0,96	- 85
	uslovi 2	42-5	7,54	0	/	8-5	3,74	4,31	/
HV	uslovi 2	34-4	22,85	0	/	41-4	14,66	99,67	/
	uslovi 1	42-6	5,65	0	/	8-6	2,30	0,64	- 72
	uslovi 2	42-7	4,67	0	/	8-7	2,49	0	/

Legenda: uslovi 1 – sušenje u uslovima otvorene površine evaporacije; uslovi 2 – sušenje u uslovima pokrivene površine evaporacije; m_N – netretiran uzorak; m_T – uzorak nakon tretmana konsolidacije; Δm – promena mase odvojenog materijala pre i nakon tretmana konsolidacije

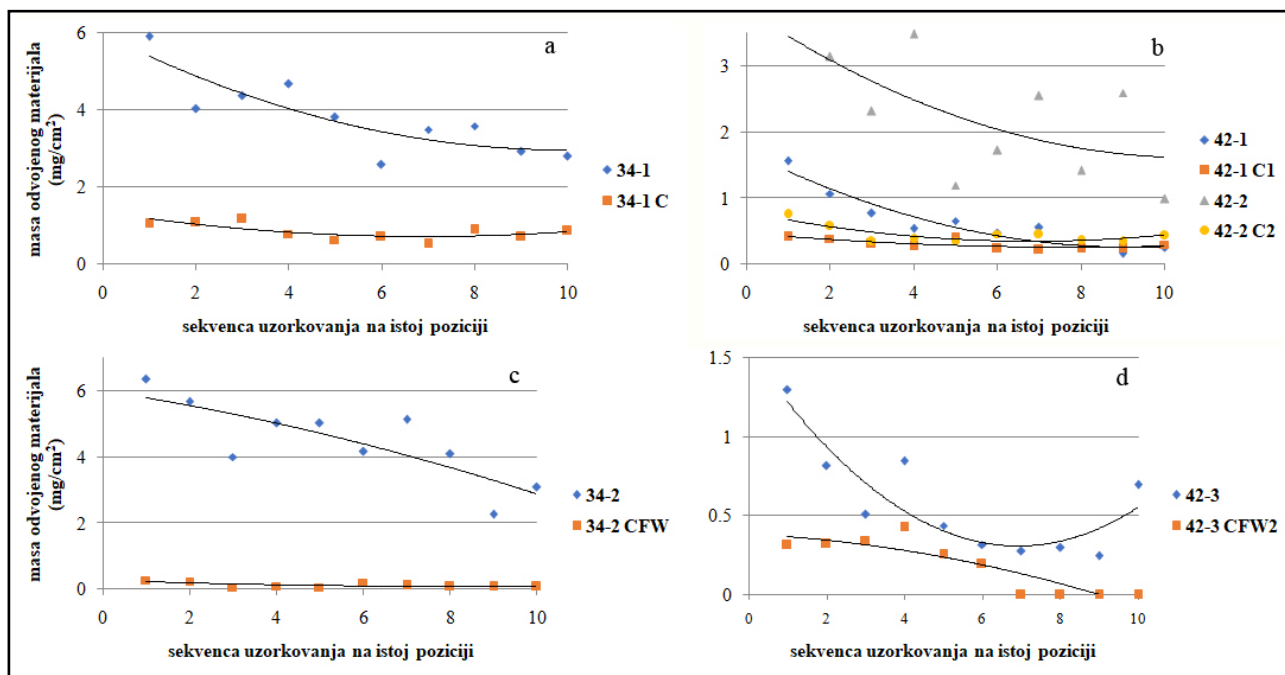


Sl. 98. Površinska dekohezija netretiranih opitnih tela uzorka 34 (a) i uzorka 42 (b) prikazana polinomialnom funkcijom promene mase po sekvencama opita

Uzorci *grainstone* tretirani konsolidantom C, pokazuju poboljšanje površinske kohezije mineralnih zrna nakon tretmana konsolidacije (Sl. 99). Količina dekoherentnog materijala je generalno smanjena kod ispitivanih uzoraka, u proseku za oko 80 %. Izuzetak je uzorak gde je evaporacija vršena preko otkrivene površine i registrovano smanjenje od 41 %, uz napomenu da je to

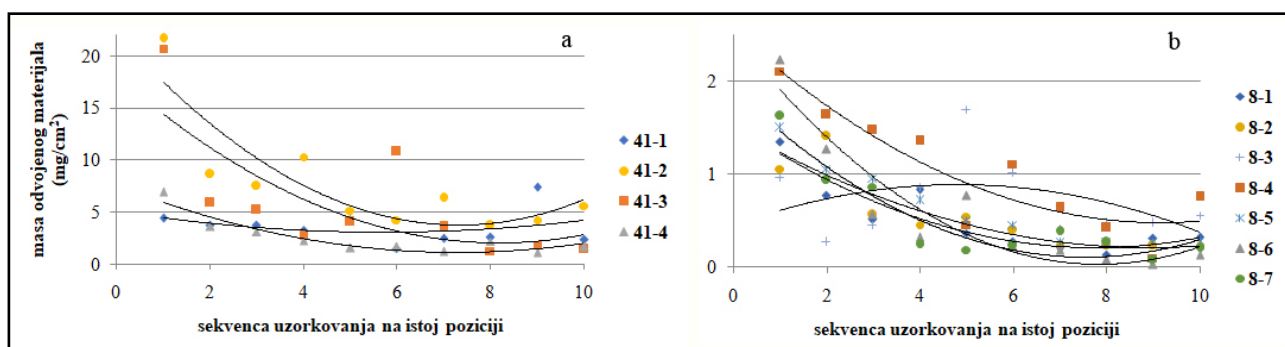
²⁸ U tabeli 18 nisu prikazane vrednosti izmerene u prve dve sekvence testiranja nekonsolidovanih i konsolidovanih uzoraka, obzirom da rezultat merenja na neravnim i rapavim površinama u prvih par sekvenci uzorkovanja nije reprezentativan rezultat (Drdáčeky and Slížková, 2015). Vrednosti za svih 10 sekvenci uzorkovanja, prikazane su na dijagramima odnosa sekvence uzorkovanja i mase odvojenog materijala.

istovremeno i uzorak sa najmanjom odvojenom količinom dekoherentnog materijala pre konsolidacije. CFW je rezultovao smanjenjem dekoherentnog materijala za 67 % do 98 % (Tabela 18, Sl. 99). Nakon konsolidacije sa alkoksisilanima (KSE i HV), uzorci ne ispoljavaju zrnastu dezintegraciju (Tabela 18).



Sl. 99. Površinska dekohezija uzoraka 34 i 42, pre i nakon tretmana konsolidantom C (a) i (b) i CFW (c) i (d), prikazana polinomialnom funkcijom promene mase po sekvencama opita

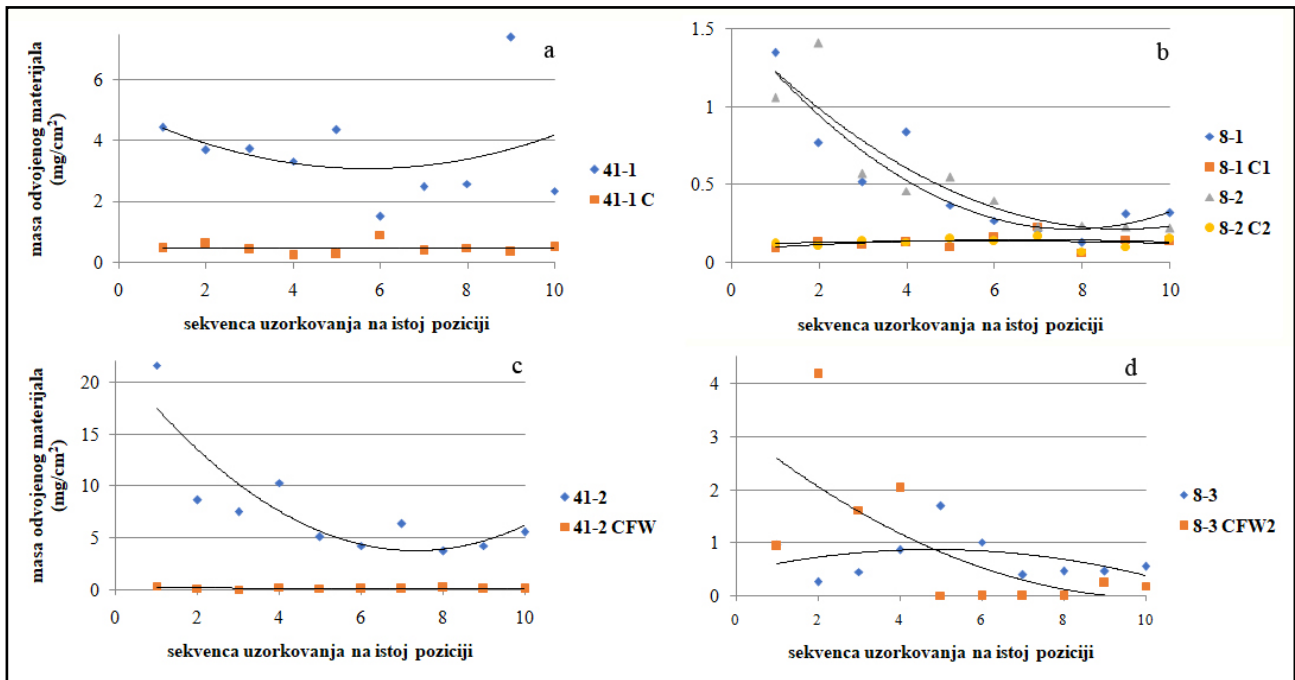
Površinska dekohezija netretiranih uzoraka **algalnog rudstone**, izraženija je kod uzorka 41 u odnosu na uzorak 8 (Sl. 100). Kod netretirana četiri opitna tela uzorka 41, masa odvojenog dekoherentnog materijala varira u rasponu 14,66-47,09 mg/cm², sa srednjom aritmetičkom vrednošću 30,09 mg/cm². Kod sedam opitnih tela uzorka 8, masa odvojenih individualnih komponenti je u rasponu od 2,3 do 6,34 mg/cm², a srednja aritmetička vrednost iznosi 3,82 mg/cm² (Tabela 18).



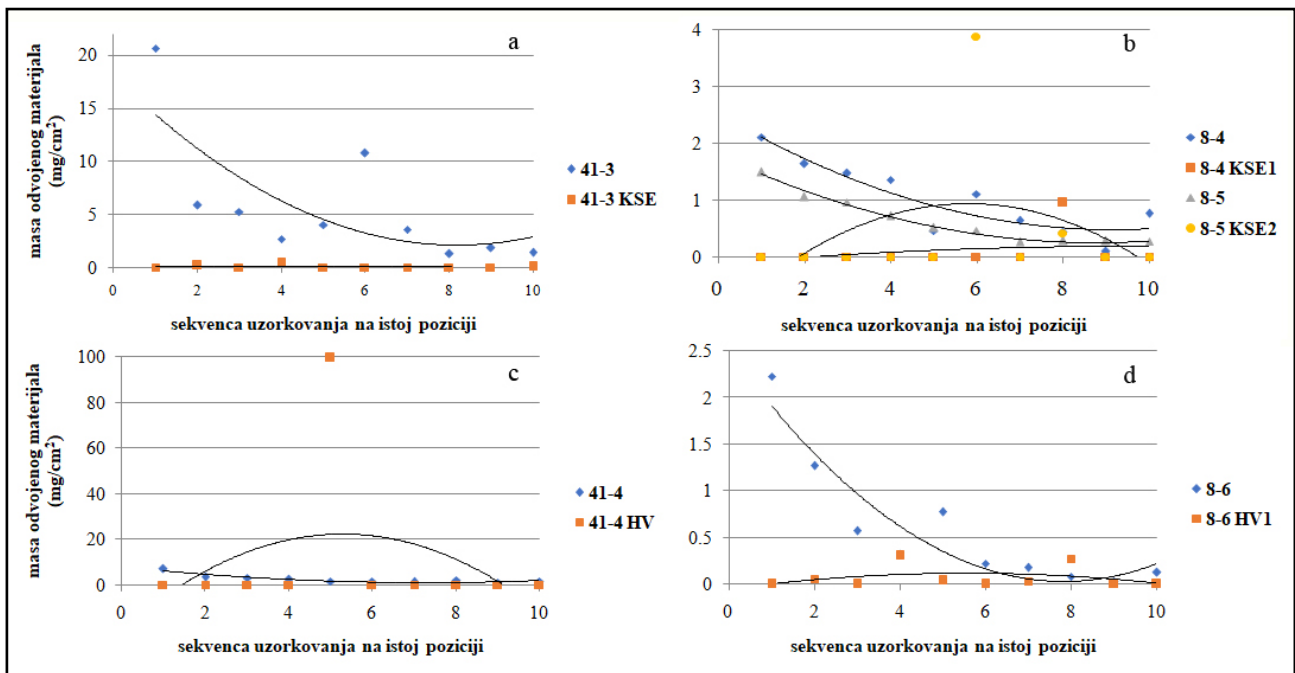
Sl. 100. Površinska dekohezija netretiranog uzorka 41 (a) i uzorka 8 (b) prikazana polinomialnom funkcijom promene mase po sekvencama opita

Nakon tretmana konsolidantom C, dekohezija mineralnih zrna s površine kamena manja je za 63 % (uzorak 8), odnosno 87 % (uzorak 41) (Sl. 101). Sa konsolidantom CFW, masa odvojenog materijala je za 31 % manja od netretiranog uzorka 8 i za 98 % manja kod uzorka 41. Rasipanje rezultata oko polinomialne funkcije kod uzorka 8 je posledica intenzivnijeg odvajanja materijala u prve četiri sekvence uzorkovanja, dok u naredne četiri sekvence ne dolazi do odvajanja, da bi se u poslednje dve nastavilo malim intenzitetom (Sl. 101d). Za razliku od uzorka *grainstone*, uzorci *algalnog rudstone* tretirani konsolidantom KSE pokazuju određen stepen dekohezije i nakon tretmana konsolidacije. Efekat KSE je rezultirao smanjenjem mase dekoherentnog materijala za 85-99 %. Izuzetak je uzorak 8-5 sa registrovanim povećanjem mase odvojenog materijala od 15 %,

inicirano odvajanjem komponenti kamena u 6. i 8. sekvenci testa (Sl. 102). Efekat konsolidanta je potvrđen samo rezultatima početnih sekvenci, a tekstura uzorka je uslovila da nakon 6. sekvence rezultat ne bude uzet u dalje razmatranje. Ista pojava je evidentirana i nakon tretmana konsolidantom *HV* uzorka 41, gde je u 5. sekvenci testa odvojeno $99,67 \text{ mg/cm}^2$. Obzirom da je ova masa sedam puta veća od ukupne količine odvojenog materijala istog uzorka pre konsolidacije, krajnji rezultat promene mase dekoherentnog materijala nije izražen (Tabela 18, Sl. 102). Međutim, efekat konsolidanta potvrđuju sve ostale sekvence testa. Konsolidant *HV* je kod uzorka 8 smanjio masu dekoherentnog materijala za 72 % ili je potpuno zaustavio dekoheziju.



Sl. 101. Površinska dekohezija uzoraka 41 i 8, pre i nakon tretmana konsolidantom *C* (a) i (b) i *CFW* (c) i (d), prikazana polinomialnom funkcijom promene mase po sekvencama opita



Sl. 102. Površinska dekohezija uzoraka 41 i 8, pre i nakon tretmana konsolidantom *KSE* (a) i (b) i *HV* (c) i (d), prikazana polinomialnom funkcijom promene mase po sekvencama opita

17. MEHANIČKA SVOJSTVA

Mehanička svojstva krečnjaka, pre i nakon konsolidacije, ispitana su na osnovu tri najznačajnija parametra čvrstoće kamena: otpornosti na bušenje, ultrazvučne elastične konstante i jednoaksijalne čvrstoće na pritisak.

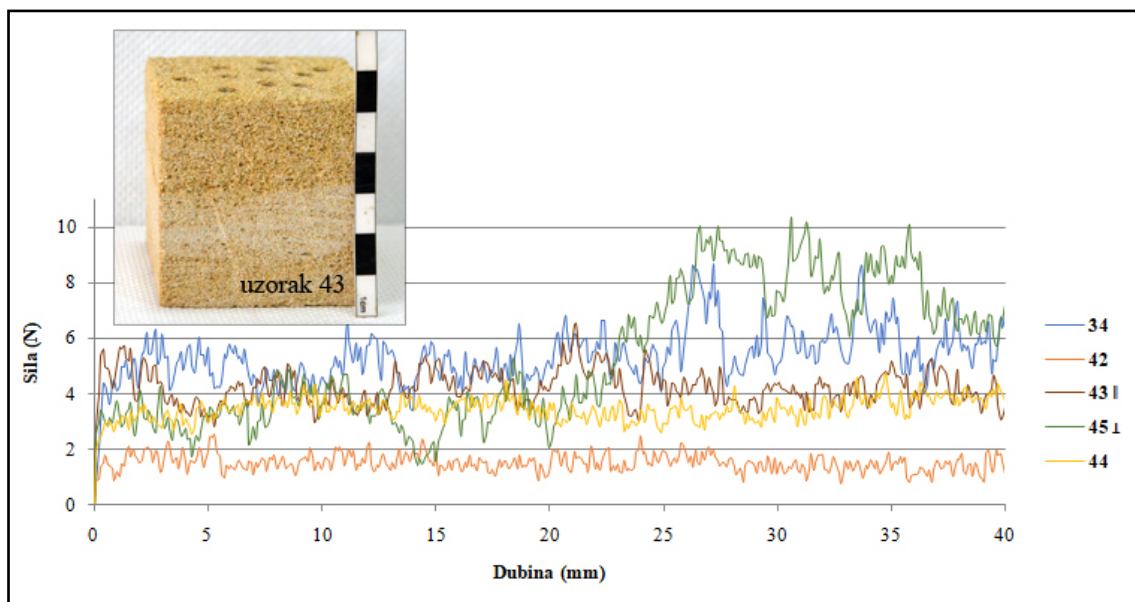
17.1. Otpornost na bušenje

Otpornost prema bušenju, merena silom otpora po dubini opitnih tela ispitivanih krečnjaka, pokazuje razlike u efektivnosti konsolidanata. Rezultati merenja su prikazani kao srednje aritmetičke vrednosti otpornosti prema bušenju reprezentativnih segmenata po dubini bušenja i kao srednje aritmetičke vrednosti ukupno izmerene sile (Tabela 19-21). Profili sile otpora prema bušenju prikazani su dijagramima promene sile po dubini (Sl. 103-110).

Tabela 19. Rezultati vrednosti sile (F) otpora pri bušenju netretiranih i tretiranih uzoraka *grainstone*

Uzorak	Srednja vrednost F (N) po segmentima dubine (mm) profila bušenja						Srednja vrednost F (N) za ceo uzorak		
	0-3	3-6	6-10	11-20	21-30	31-40	0-40 mm	min	max
Netretirani									
34	4,29	4,97	4,65	4,84	5,57	5,69	5,18	0,8	7,67
42	1,56	1,71	1,49	1,54	1,59	1,38	1,52	0,78	2,55
43I	4,76	3,57	4,15	4,20	4,40	4,15	4,23	2,7	6,53
45L	3,2	2,92	3,67	3,34	6,72	7,79	5,29	1,45	10,38
44	2,97	3,25	3,69	3,57	3,22	3,73	3,47	1,82	4,74
Tretirani									
34C	4,22	4,78	4,57	4,72	5,13	4,69	4,77	0,81	8,31
34CFW	7,51	6,09	5,9	5,63	5,86	5,86	5,95	2,5	12,28
42C1	3,13	1,62	1,48	1,29	1,22	1,35	1,47	0,41	5,92
42C2	1,30	1,32	1,28	1,17	1,46	1,38	1,33	0,64	2,47
42CFW2	1,48	1,29	1,40	1,32	1,32	1,52	1,39	0,58	2,76
42KSE1	7,22	3,59	2,91	2,36	2,26	2,40	2,86	1,6	10,86
42KSE2	10,36	3,39	2,25	2,37	2,51	2,32	3,06	1,52	16,94
42HV1	5,60	4,62	2,78	2,08	2,03	2,08	2,60	1,23	7,35
42HV2	5,36	5,00	3,28	3,15	2,86	2,97	3,36	1,03	7,03
43CI	7,92	7,89	7,17	6,67	6,37	6,77	6,88	3,27	10,40
45CL	2,99	3,63	3,49	3,89	4,31	4,38	4,00	1,37	7,07
44C	4,92	3,69	3,35	3,30	2,81	2,72	3,19	1,77	7,50

Srednje vrednosti sile otpora pri bušenju uzoraka *grainstone* variraju u opsegu 1,52-5,29 N (Tabela 19). Uzorci 42 i 44 imaju homogenu i nisku otpornost prema bušenju u celini, dok su kod ostalih uzoraka oscilacije izmerenih sila veće (Tabela 19). Uzorci 43I i 45L reprezentuju one delove ugrađenih blokova *grainstone* koji pokazuju teksturnu heterogenost izraženu tankom slojevitošću, sa dodatno izraženim setovima različite granulacije alohema, što se manifestuje izmerenim vrednostima sile otpora pri bušenju. Vrednosti izmerene upravno tankoj slojevitosti na dubini do 20 mm, dva puta su manje od vrednosti izmerenih u zoni sitnozrnijeg proslojka, na dubini 21-40 mm (uzorak 45L, Sl. 103). Generalno, netretirani uzorci *grainstone* imaju relativno ujednačenu otpornost prema bušenju po celom profilu dubine merenja, sa srednjom aritmetičkom vrednošću od 3,94 N.

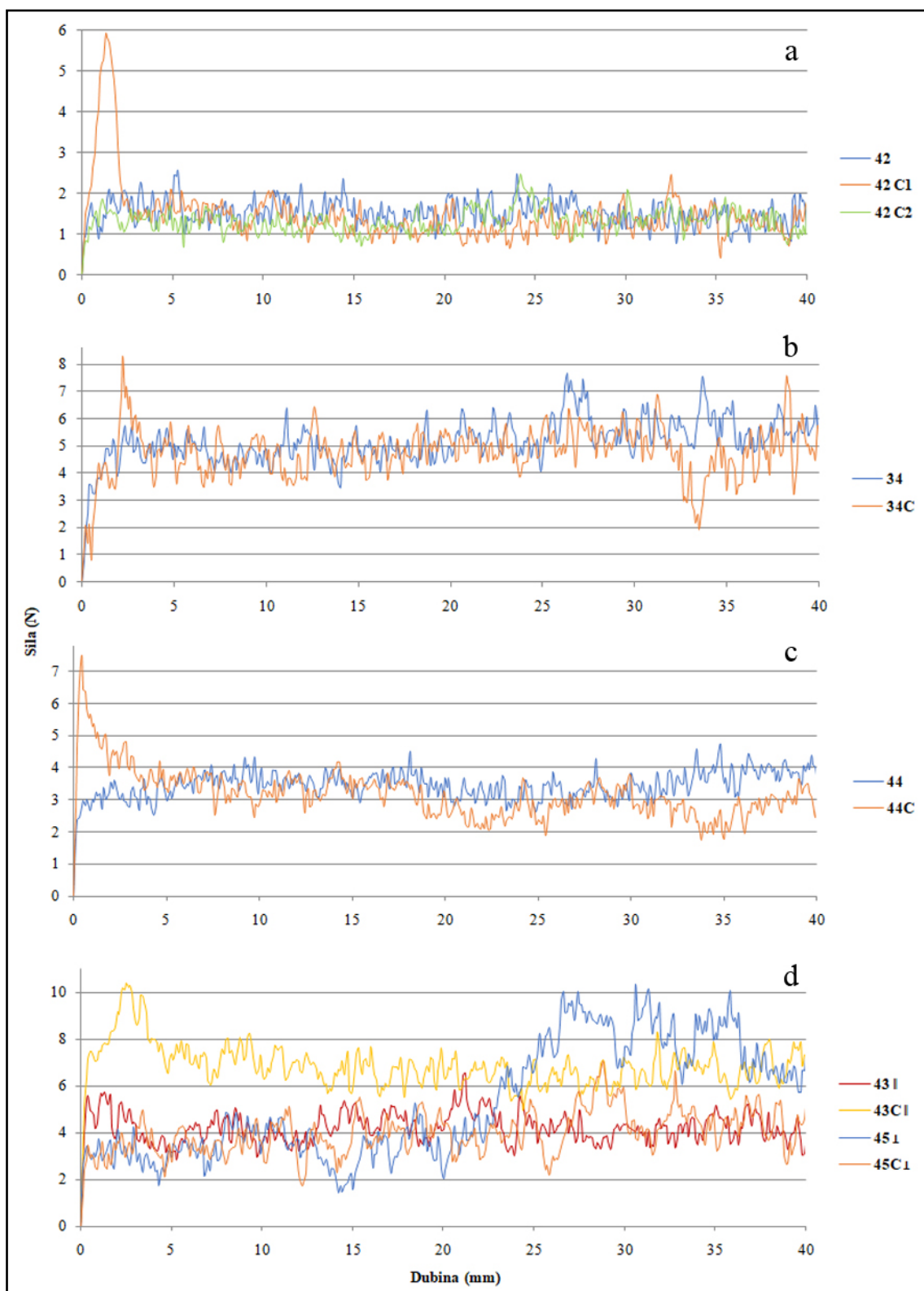


Sl. 103. Profil sile otpora prema bušenju po dubini netretiranih uzoraka *grainstone*

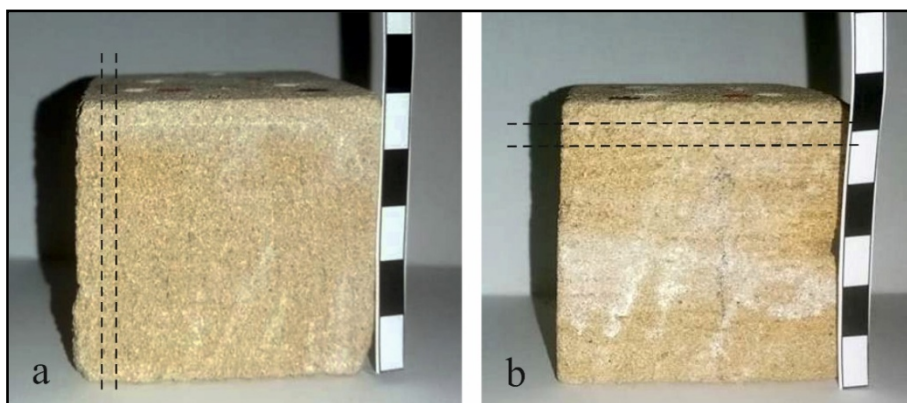
Nakon izvršenog tretmana konsolidacije, merenje otpornosti pri bušenju omogućilo je determinisanje dubine prodiranja konsolidanata i nivo promene otpornosti konsolidovane zone kamena. Rezultati ispitivanja uzorka tretiranog konsolidantom C u uslovima otvorene površine evaporacije (42C1), ukazuju da je u površinskoj zoni kamena, do dubine 3 mm, povećana otpornost prema bušenju, sa izraženim pikom od 5,92 N. Posmatrano dalje po dubini profila, sila otpora je generalno niža u odnosu na netretiran uzorak što se odrazilo i na nižu ukupnu srednju vrednost (Sl. 104a). Rezultati ispitivanja uzorka konsolidovanog u uslovima pokrivenosti površine vlažnom pulpom (42C2), ukazuju da nema značajne razlike u otpornosti prema bušenju u odnosu na netretiran uzorak; najveća sila otpora (2,47 N) izmerena je na dubini od 25 mm (Sl. 104a). Kod uzoraka tretiranih u četiri ciklusa, u uslovima pokrivenosti površine, uočava se sledeće:

- kod uzorka 34 javlja se pik na dubini 1,5-3 mm, nakon čega se profil gotovo izjednačava sa netretiranim uzorkom (Sl. 104b);
- kod uzorka 44, zabeležen je porast sile u prva 4 mm sa jasno izraženim maksimalnim pikom na samoj površini (Sl. 104c);
- kod uzorka koji reprezentuje teksturnu heterogenost izraženu tankom slojevitošću (43I), konsolidacijom paralelno tankoj slojevitosti, izmerena je veća sila po čitavoj dubini, a izraženiji pik je zabeležen na dubini 1-4 mm (Sl. 104d);
- kod uzorka tretiranog upravno na tanku slojevitost (45L), smenjivanje setova sitnozrnijeg i krupnozrnijeg alohema je ujednačenije nego kod netretiranog uzorka i nigde ne dostiže silu izmerenu kod netretiranog na dubini 21-40 mm, već se uglavnom podudara sa vrednostima izmerenim do 20. mm (Sl. 104d i 105).

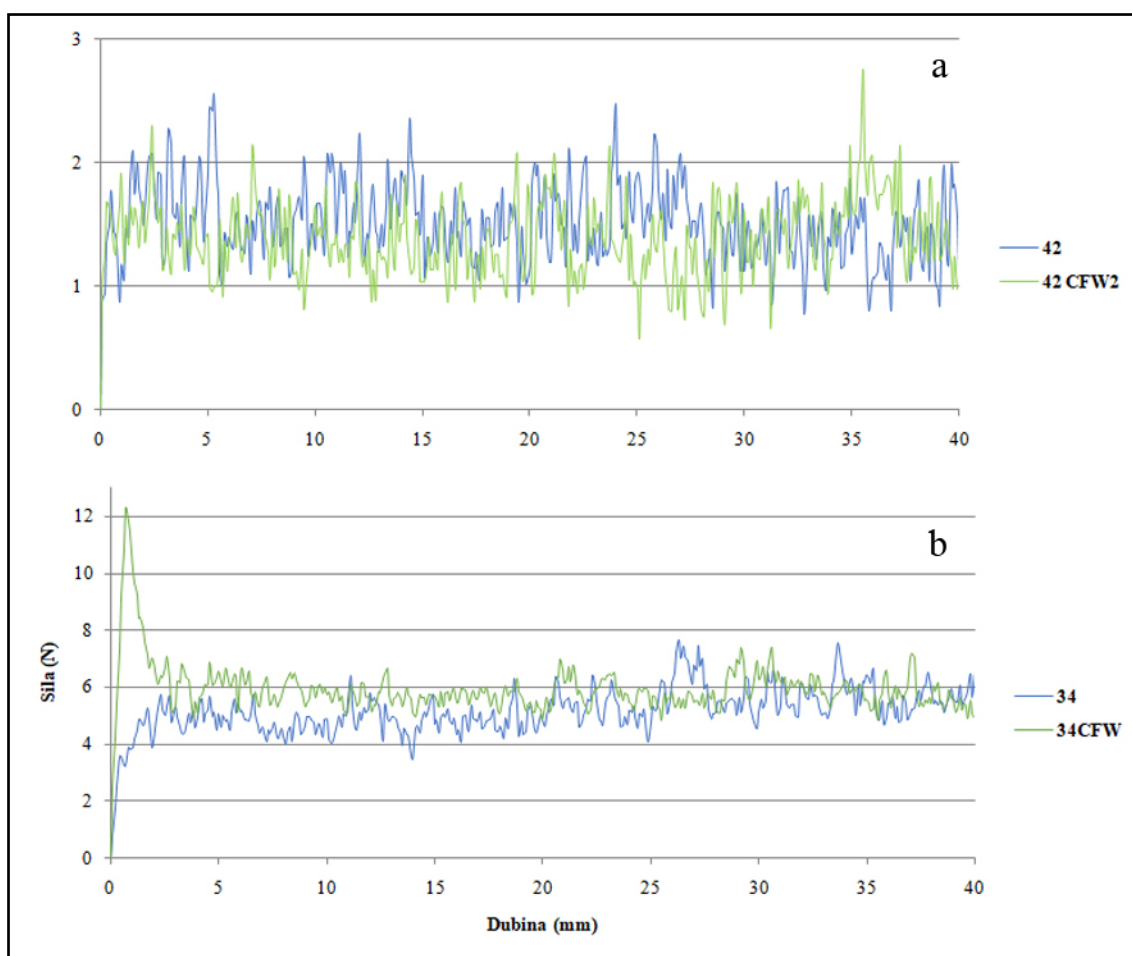
Sa konsolidantnom CFW, apliciranim u jednom ciklusu u uslovima pokrivenosti površine vlažnom pulpom (42CFW2), vrednosti sile otpora su približno iste netretiranom uzorku (Sl. 106a). Rezultati ispitivanja sile otpora uzorka 34 tretiranog u dva ciklusa, u uslovima pokrivenosti površine, pokazuje efekat konsolidanta u površinskoj zoni kamena na dubini do 3 mm, gde se očitava markantno povećanje sile (Sl. 106b). Posmatrano po dubini celog uzorka, sila otpora je uvek veća u odnosu na netretirani uzorak, kao i srednja aritmetička vrednost ukupno izmerene sile (Tabela 19).



Sl. 104. Profili izmerenih sila po dubini *grainstone* pre i nakon tretmana konsolidantom C: a) uzorak 42; b) uzorak 34; c) uzorak 44; d) uzorci 43I i 45I



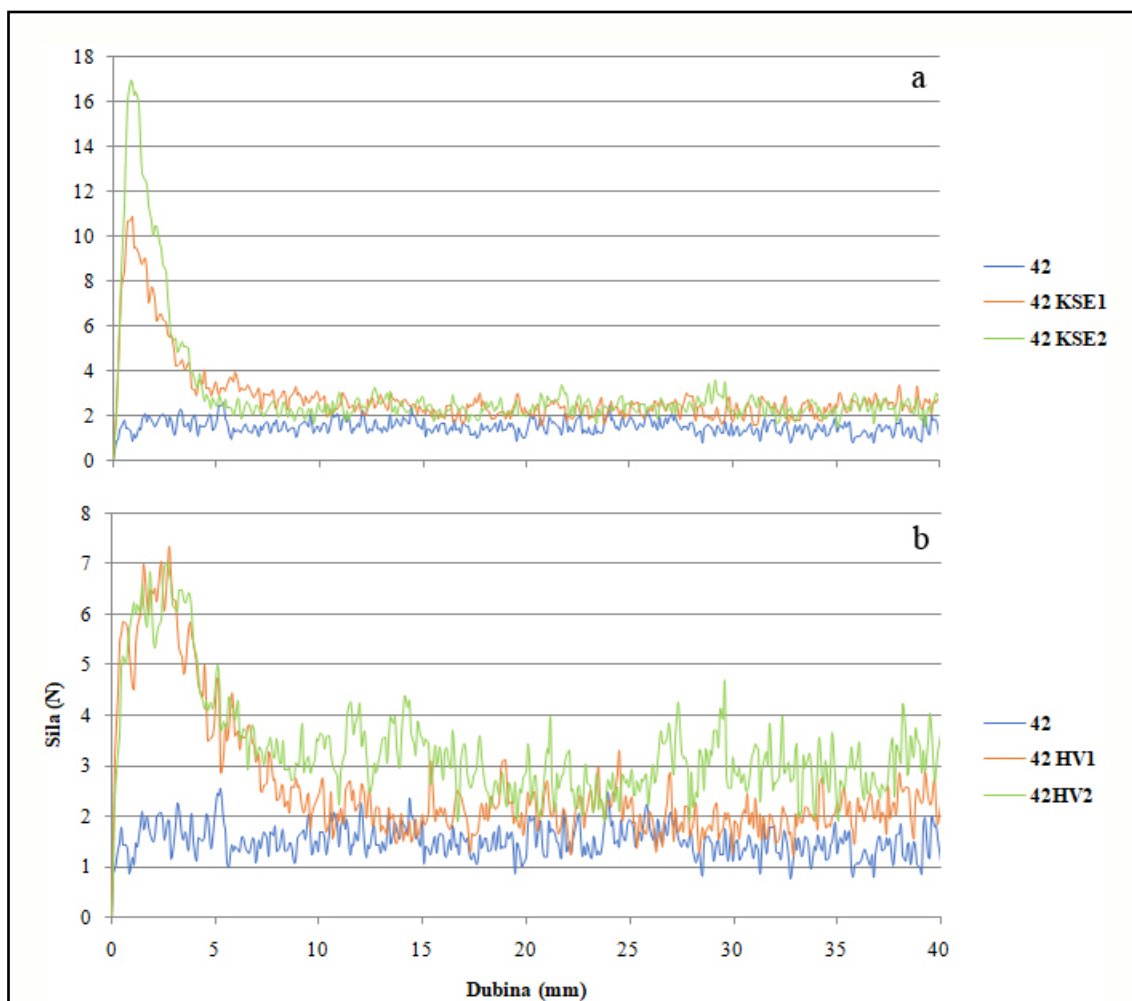
Sl. 105. Izgled ispitivanih teksturno heterogenih uzoraka: a) 431C; b) 451C



Sl. 106. Profili izmerenih sila po dubini *grainstone* pre i nakon tretmana sa CFW: a) uzorak 42; b) uzorak 34

Tretman konsolidantom *KSE* pokazuje značajno povećanje sile otpora u obe varijante evaporacije rastvarača u odnosu na netretiran uzorak. Povećanje čvrstoće stene uočeno je, kako u površinskoj zoni (prva 3 mm), tako i u celom uzorku. U uslovima konsolidacije sa otkrivenom površinom evaporacije (42KSE1), maksimalna vrednost sile zabeležena je na 0,9 mm, nakon čega postepeno opada do dubine od 4 mm, a zatim ostaje relativno ujednačena čitavom dubinom bušenja. Uslovi pokrivena površine evaporacije (42KSE2), iniciraju značajnije povećanje kohezije sastojaka površinske zone usled čega je registrovana maksimalna vrednost sile od 16,94 N na 0,8 mm dubine, dok se nakon toga profil izjednačava sa nepokrivenim uzorkom (Sl. 107a).

Konsolidant *HV* pokazuje slične efekte – značajno očvršćavanje površinske zone, registrovano do dubine od 10 mm, s tim što pik nije oštro izražen u jednoj tački, već su slične vrednosti zabeležene do 4. mm, nakon čega dolazi do postepenog opadanja sile, ali sa povećanjem vrednosti po čitavoj dubini, što je posebno izraženo kod uzorka tretiranog sa pokrivenom površinom evaporacije (42HV2) (Sl. 107b).



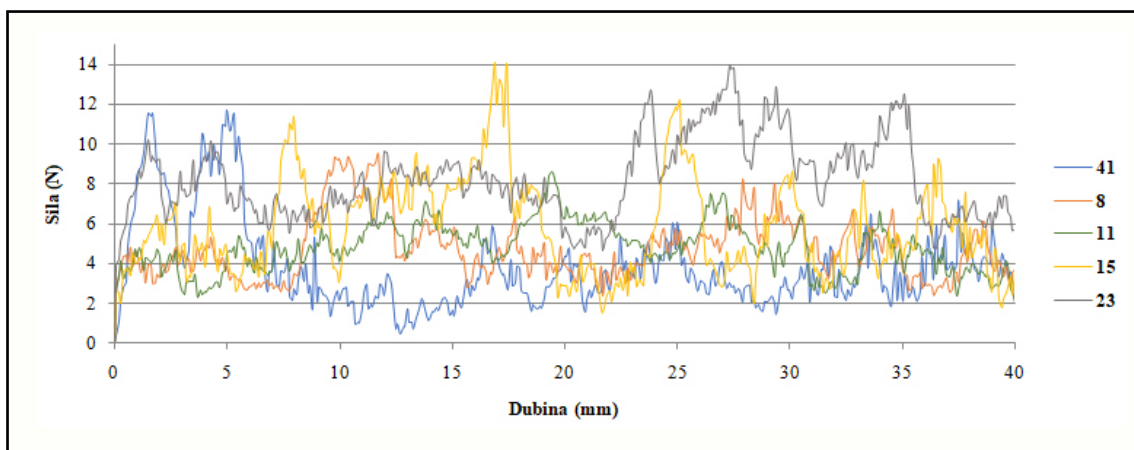
Sl. 107. Profili izmerenih sila po dubini *grainstone* pre i nakon tretmana: a) uzorak 42 tretiran konsolidantom *KSE*; b) uzorak 42 tretiran konsolidantom *HV*

Strukturna heterogenost **algalnog *rudstone*** rezultira velikim oscilacijama izmerenih sila otpora pri bušenju (Sl. 108). Srednje vrednosti izmerene sile po celom profilu dubine merenja, kreću se u opsegu 3,85-8,23 N, sa srednjom aritmetičkom vrednosti od 5,49 N (Tabela 20).

Strukturna heterogenost *algalnog rudstone*, tj. razlika u tvrdoći alohema, otežavaju interpretaciju i komparaciju rezultata netretiranih i konsolidovanih uzoraka, pa je obrada rezultata zahtevala primenu metodologije predložene od strane Delgado Rodriguesa i Koste (Delgado Rodrigues and Costa, 2016). Tehnika koristi algoritam za identifikaciju vrednosti čvrstoće vezivnog matriksa i eliminaciju uticaja tvrdih zrna. Razvijena je za komparaciju maltera, a može se primeniti i kod strukturno heterogenih stena.

U skladu sa korišćenom tehnikom, rezultati sile otpora po dubini bušenja podeljeni su na segmente od po 5 mm. U svakom segmentu, vrednosti izmerene sile sortirane su od najnižih do najviših, a zatim je za 10 najnižih vrednosti (20 % dužine segmenta) izračunata srednja aritmetička vrednost kao reprezentativna vrednost sile otpora za dati segment (Tabela 21). Algoritam je primenjen na

svakoj izbušenoj rupi posebno, a rezultat je predstavljen kao srednja vrednost svih rupa izbušenih na jednom uzorku.



Sl. 108. Profil sile otpora prema bušenju po dubini netretiranih uzoraka algalnog *rudstone*

Tabela 20. Rezultati vrednosti sile (F) otpora pri bušenju netretiranih uzoraka algalnog *rudstone*

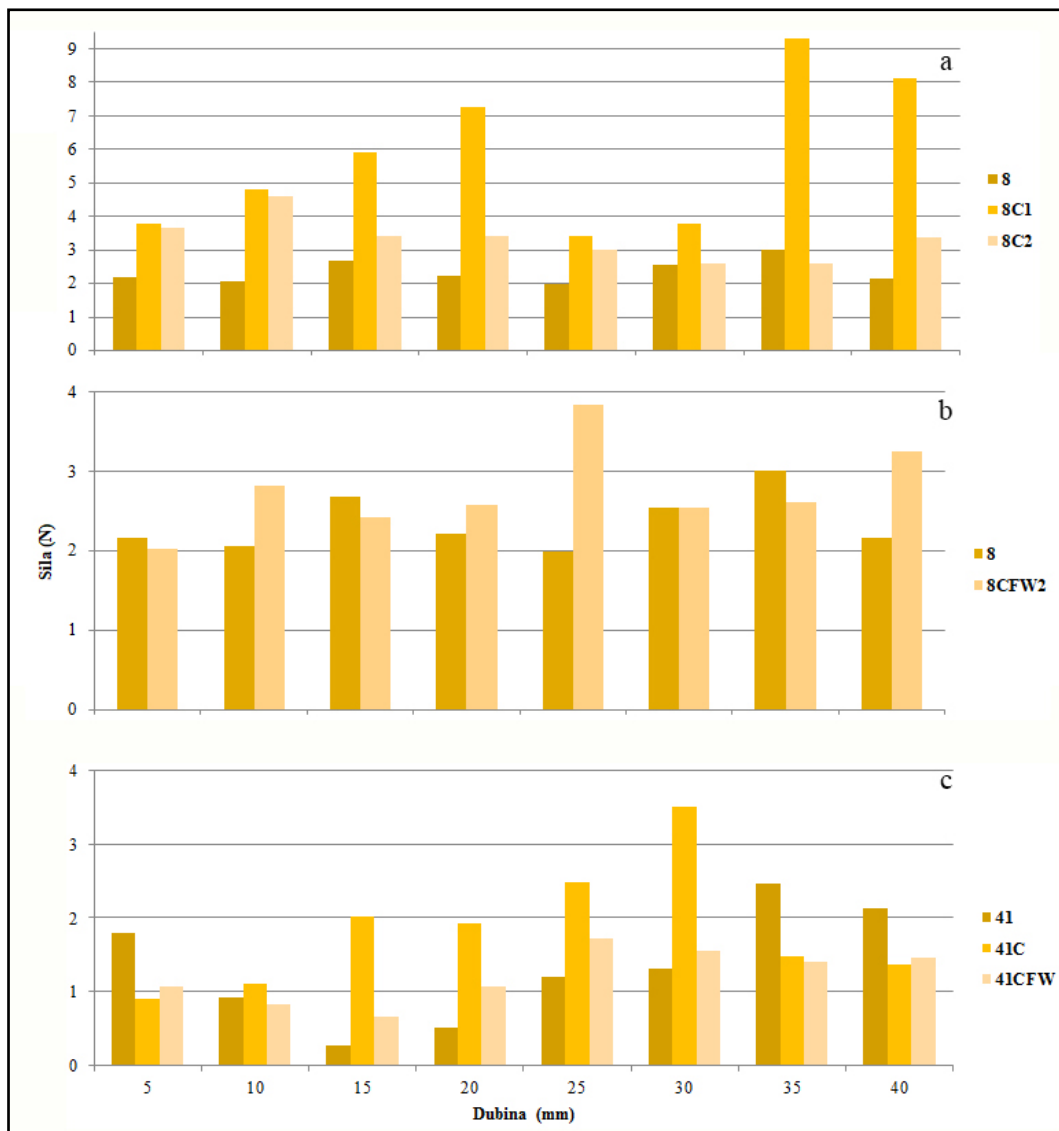
Uzorak	F (N)						
	0-10 mm	11-20 mm	21-30 mm	31-40 mm	0-40 mm	min	max
Algalni rudstone							
41	5,03	2,51	4,23	2,95	3,85	0,38	11,70
8	4,66	7,58	6,96	4,57	4,76	2,40	9,52
11	4,01	5,74	5,44	4,01	4,80	2,02	8,64
15	5,36	7,68	5,16	5,09	5,82	1,53	14,10
23	7,33	7,93	9,53	8,13	8,23	3,88	13,94

Tabela 21. Rezultati vrednosti sile (F) otpora pri bušenju netretiranih i tretiranih uzoraka algalnog *rudstone* nakon izvršenog ujednačavanja rezultata prema metodologiji Delgado Rodrigues and Costa, 2016

Uzorak	F (N)										
	0-5 mm	5-10 mm	10-15 mm	15-20 mm	20-25 mm	25-30 mm	30-35 mm	35-40 mm	0-40 mm	min	max
Algalni rudstone											
41	1,80	0,92	0,27	0,52	1,20	1,31	2,47	2,13	1,32	0,27	2,47
41C	0,9	1,11	2,02	1,93	2,48	3,50	1,49	1,37	1,85	0,9	3,50
41CFW	1,07	0,82	0,67	1,08	1,72	1,55	1,40	1,45	1,22	0,67	1,72
8	2,17	2,06	2,68	2,22	1,98	2,55	3,01	2,16	2,35	1,98	3,01
8C1	3,77	4,82	5,91	7,28	3,41	3,79	9,31	8,13	5,80	3,41	9,31
8C2	3,67	4,62	3,43	3,42	2,99	2,61	2,60	3,36	3,34	2,60	4,62
8CFW2	1,03	1,93	1,97	2,22	4,43	2,82	2,91	3,70	2,63	1,03	4,43
8KSE1	6,75	4,61	5,29	5,12	7,14	5,51	4,41	5,61	5,55	4,41	7,14
8KSE2	10,75	5,80	6,26	9,72	8,42	6,56	4,55	7,87	7,49	4,55	10,75
8HV1	8,18	6,66	4,07	7,67	4,75	2,59	1,99	2,70	4,83	1,99	8,18
8HV2	5,89	5,97	3,90	3,58	4,41	7,76	6,28	5,57	5,42	3,58	7,76

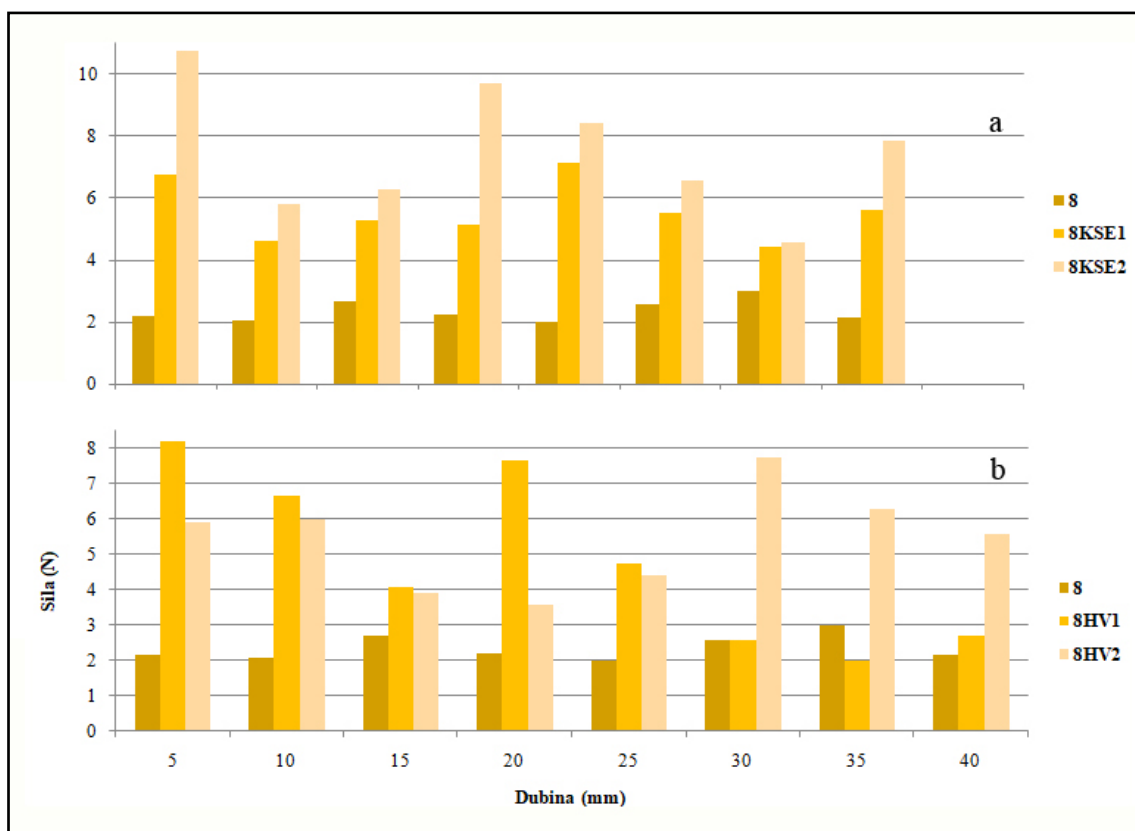
Eliminacija uticaja heterogenosti u tvrdoći alohema algalnog *rudstone*, omogućila je praćenje promene otpornosti konsolidovane zone po izdvojenim segmentima. Rezultati ispitivanja uzoraka tretiranih konsolidantom C, ukazuju na povećanje otpora pri bušenju u odnosu na netretirane uzorke. U uslovima otvorene površine evaporacije rastvarača (8C1), otpornost prema bušenju je markantno povećana čitavom dubinom bušenja, a vrednosti izmerene sile imaju uzlazni tok, sa prekidom u segmentu 20-30 mm. Uzorak pokriven vlažnom pulpom (8C2), beleži približne vrednosti porasta sile u prvih 10 mm i nešto slabiji učinak u nastavku profila (Sl. 109a). Kod uzorka 41, konsolidovanog u četiri ciklusa sa pokrivenom površinom evaporacije, registrovan je izvestan pad sile u prvih 5 mm, da bi zatim ona u svakom narednom segmentu rasla i dostigla maksimum na dubini 25-30 mm (Sl. 109c).

Kod uzorka konsolidovanog sa *CFW*, u uslovima prekrivenosti površine vlažnom pulpom (8CFW2), sila otpora je niža od netretiranog do dubine od 20 mm, nakon čega sledi porast. Dvostruko povećanje u odnosu na netretiran uzorak zabeleženo je u segmentu 20-25 mm (Sl. 109b). Kod uzorka 41 konsolidovanog u dva ciklusa u uslovima pokrivenosti površine, vrednosti sile do 10. mm su manje od netretiranog uzorka, a do povećanja za oko 50 % dolazi u segmentu 10-30 mm (Sl. 109c).



Sl. 109. Praćenje promene otpora konsolidovane zone po izdvojenim segmentima kod uzoraka algalnog *rudstone*: a) uzorak 8 tretiran konsolidantom C; b) uzorak 8 tretiran konsolidantom *CFW*; c) uzorak 41 tretiran konsolidantom *CFW*

Kod uzorka algalnog *rudstone* koji su tretirani konsolidantima iz grupe alkoksisilana, evidentan je efekat povećanja sile otpora pri bušenju po čitavoj dubini bušenja (Sl. 110). *KSE* inicira prosečno veće srednje vrednosti sile u svim segmentima merenja po dubini uzorka, u obe varijante evaporacije rastvarača, sa jačim efektom kod pokrivenog uzorka. Kod oba uzorka primetan je pik u površinskoj zoni do dubine od 5 mm (Sl. 110a). Kod nepokrivenog uzorka je ostvareno trostruko povećanje sile u ovoj zoni, a kod pokrivenog petostruko. Uzorak tretiran konsolidantom *HV* u uslovima otkrivene površine evaporacije rastvarača (8HV1) ima veće vrednosti izmerene sile do 25. mm, što je posebno izraženo u segmentima 0-5 mm i 20-25 mm. Kod uzorka konsolidovanog u uslovima pokrivenosti površine evaporacije rastvarača, vrednosti izmerene sile otpora su veće po čitavoj dubini bušenja, sa markantnim povećanjima u prvih 10 mm i između 25-40 mm (Sl. 110b).



Sl. 110. Praćenje promene otpora konsolidovane zone po izdvojenim segmentima kod uzoraka algalnog *rudstone*: a) uzorak 8 tretiran konsolidantom *KSE*; b) uzorak 8 tretiran konsolidantom *HV*

17.2. Određivanje brzine impulsa i ultrazvučnih elastičnih konstanti

Provera efektivnosti konsolidanata izvršena je i ispitivanjem mehaničkih parametara krečnjaka pre i nakon konsolidacije, a rezultati su prikazani u tabeli 22. Na bazi merenja brzine prostiranja longitudinalnih i transverzalnih talasa izračunate su vrednosti dinamičkog modula elastičnosti (E_{dyn}) i Poasonovog koeficijenta (μ_{dyn}) kao parametara koji reprezentuju tvrdoću poroznog kamena, a posebno njegov unutrašnji sklop.

Rezultati ispitivanja ukazuju da konsolidanti utiču, u različitom stepenu, na povećanje kohezije unutar tretiranih *grainstone* i algalnog *rudstone* u odnosu na netretirane, degradirane uzorke. Strukturne razlike između dve ispitivane vrste krečnjaka potvrđene su razlikama u brzini prostiranja talasa.

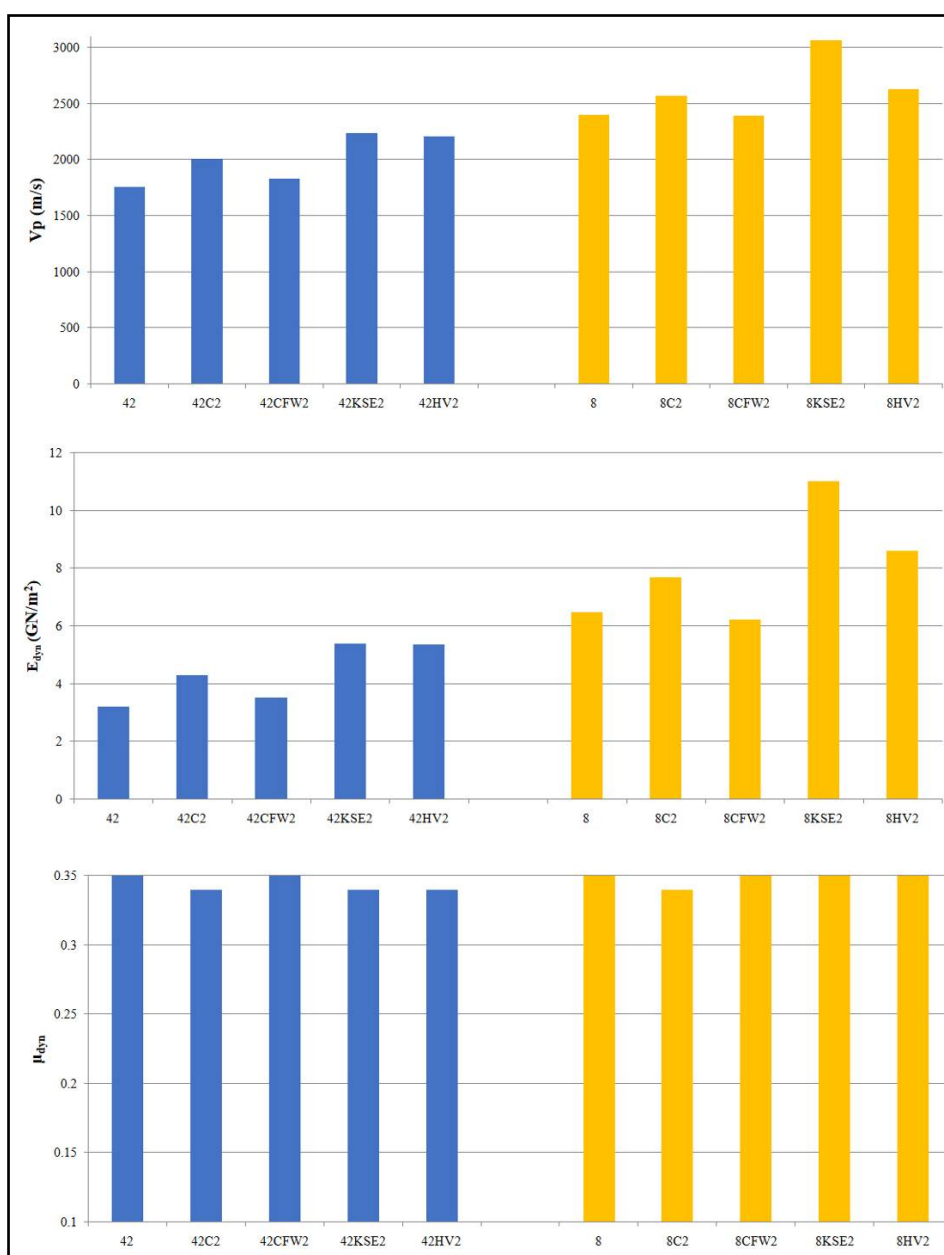
Netretirani uzorci *grainstone* imaju u proseku za oko 26 % niže vrednosti prostiranja obe vrste talasa u odnosu na netretirane algalne *rudstone*, što je saglasno rezultatima poroznosti ispitivanih uzoraka (otvorena poroznost uzorka 42 je veća od poroznosti uzorka 8 – videti tabelu 11). Razlika je dvostruko veća ako se uporede srednje vrednosti dinamičkog modula elastičnosti, dok se zapreminsko prisustvo i veličina pora nije odrazila na vrednost Poasonovog koeficijenta.

Tabela 22. Rezultati merenja brzine prostiranja ultrazvučnih talasa, modula elastičnosti i Poasonovog koeficijenta

Uzorak br.	V_p m/s	V_s m/s	E_{dyn} (GN/m ²)	μ_{dyn}	Uzorak br.	V_p m/s	V_s m/s	E_{dyn} GN/m ²	μ_{dyn}
Grainstone					Algalni rudstone				
42-1	1780	860	3,25	0,35	8-1	2580	1230	7,32	0,35
42-2	1650	800	2,79	0,35	8-2	2120	1020	5,09	0,35
42-3	1830	880	3,52	0,35	8-3	2490	1190	6,99	0,35
\bar{x}	1753	847	3,19	0,35	\bar{x}	2397	1146,67	6,47	0,35
Grainstone + C					Algalni rudstone + C				
42C2-1	1890	920	3,71	0,34	8C2-1	2550	1240	7,70	0,34
42C2-2	2190	1070	5,25	0,34	8C2-2	2580	1260	7,70	0,34

nastavak tabele 22.									
42C2-3	1950	940	3,87	0,35	8C2-3	2590	1250	7,67	0,35
\bar{x}	2010	977	4,28	0,34	\bar{x}	2573	1250	7,69	0,34
Grainstone + CFW					Algalni rudstone + CFW				
42CFW2-1	1830	890	3,53	0,35	8CFW2-1	2390	1140	6,21	0,35
Grainstone + KSE					Algalni rudstone + KSE				
42KSE2-1	2230	1070	5,23	0,35	8KSE2-1	2910	1410	9,66	0,35
42KSE2-2	2190	1070	5,21	0,34	8KSE2-2	3120	1510	11,66	0,35
42KSE2-3	2280	1120	5,69	0,34	8KSE2-3	3160	1530	11,77	0,35
\bar{x}	2233	1086,67	5,38	0,34	\bar{x}	3063	1483,33	11,03	0,35
Grainstone + HV					Algalni rudstone + HV				
42HV2-1	2350	1170	6,38	0,33	8HV2-1	2500	1220	5,53	0,34
42HV2-2	2390	1170	6,33	0,34	8HV2-2	2130	1030	5,15	0,35
42HV2-3	2590	1270	7,52	0,34	8HV2-3	1770	1350	9,03	0,34
\bar{x}	2209	1078,49	5,35	0,34	\bar{x}	2632	1321,21	8,60	0,35

Razlike u vrednostima ispitivanih parametara konsolidovanih uzoraka odražavaju različite efekte konsolidanata (Sl. 111).



Sl. 111. Histogrami rezultata merenja brzine logitudinalnih talasa, dinamičkog modula elastičnosti (E_{dyn}) i Poasonovog koeficijenta (μ_{dyn}) na netretiranim i konsolidovanim uzorcima *grainstone* i *algalnog rudstone*

Nakon deponovanja konsolidanata u pornoj strukturi kamena, uočeno je neznatno povećanje brzine prostiranja longitudinalnih talasa. Povećanje iznosi 7-14 % u slučaju tretmana konsolidantnom *C* oba strukturalna tipa krečnjaka, odnosno 4 % pri tretmanu sa *CFW* kod *grainstone*, dok konsolidovan uzorak 8 pokazuje pad brzine za 0,3 %. Značajniji porast brzine evidentiran je kod uzoraka tretiranih alkoxisilanima i to: za oko 28 % sa konsolidantnom *KSE*, odnosno 10-26 % pri tretmanu sa *HV* (Sl. 111). Veća brzina prostiranja ultrazvučnih talasa kod uzoraka konsolidovanih alkoxisilanima je rezultat njihovog većeg uticaja na pornu strukturu kamena u odnosu na *C* i *CFW*. Sa aspekta unutrašnje strukture kamena, efekat konsolidanata *C* i *CFW* je izraženiji kod uzorka *grainstone* u odnosu na algalni *rudstone*, gde je čak uočeno da *CFW* ne utiče na promenu brzine prostiranja talasa. Isti, ali još izraženiji efekat je ostvaren sa *KSE* i *HV*, odnosno *grainstone* pokazuje veće smanjenje poroznosti što je saglasno rezultatima dobijenim drugim metodama ispitivanja efektivnosti.

Isti efekti konsolidanata kod oba strukturalna tipa krečnjaka konstatovani su i u promeni dinamičkog modula elastičnosti. Za razliku od prethodnih parametara, Poasonov koeficijent ne pokazuje razliku vrednosti.

17.3. Određivanje jednoaksijalne čvrstoće na pritisak

Evaluacija efektivnosti konsolidanata izvršena je i komparacijom jednoaksijalne čvrstoće na pritisak krečnjaka pre i nakon konsolidacije, a rezultati su prikazani u tabeli 23. Netretirani uzorci *grainstone* i algalnog *rudstone* imaju bliske srednje vrednosti pritisne čvrstoće odabranih reprezentativnih uzoraka i prikazanih literaturnih podataka ovog mehaničkog svojstva istih litotipova ugrađenih u druge kapije Beogradske tvrđave. Na bazi rezultata merenja navedenog mehaničkog svojstva, zaključuje se da netretirani uzorci *grainstone* i algalnog *rudstone* imaju niske, ali slične vrednosti čvrstoće što je u saglasnosti i sa bliskim vrednostima drugih svojstava kao na primer ukupne poroznosti. Za sve ispitivane uzorke karakteristično je da su lomovi bili neosetni, bez posebnih zvučnih efekata, a oblik razaranja je bio duž prslina koje pod uglom presecaju osu uzorka. Ređe je do sloma dolazilo duž prslina ili duž površi realnih planara – tanke slojevitosti što je bilo markantno kod uzorka 43II (Sl. 112).

Tabela 23. Rezultati merenja jednoaksijalne čvrstoće na pritisak

Uzorak	Pritisna čvrstoća (MPa) + priraštaj u %								
	<i>netretiran</i>	+ <i>C</i>		+ <i>CFW</i>		+ <i>KSE</i>		+ <i>HV</i>	
42-1	3,7	5,1	+27 %	/		5,10	+27 %	7,9	+53 %
42-2		4,7	+21 %	4,2	+12 %	5,50	+33 %	7,9	+53 %
43II	10,7	6,4	-67 %	/		12,7	+16 %	11,0	+3 %
45L	7,2	9,0	+20 %	/		11,5	+37 %	9,9	+27 %
Algalni rudstone	<i>netretiran</i>	+ <i>C</i>		+ <i>CFW</i>		+ <i>KSE</i>		+ <i>HV</i>	
K-5	4,5	/		/		/		/	
K-7	13,1	/		/		/		/	
K-9	7,0	/		/		/		/	
S-1	7,6	/		/		/		/	
S-2	8,6	/		/		/		/	
Z-1	12,6	/		/		/		/	
Z-2	6,4	/		/		/		/	
8-1	5,4	7,8	+30 %	/		9,8	+45 %	12,2	+56 %
8-2		7,3	+26 %	4,7	-15 %	9,8	+45 %	9,2	+41 %
23	7,1	10,4	+32 %	/		10,0	+29 %	/	

Tretmanom konsolidacije su ostvareni očekivani efekti tj. konsolidanti su inicirali povećanja čvrstoće na pritisak uz određene izuzetke. *Konsolidant C* je izazvao porast čvrstoće od 20 do 27 % kod *grainstone*, i od 26 do 32 % kod algalnog *rudstone*, izuzev uzorka 43II kod koga je neočekivano došlo do pada za 67 % u odnosu na netretirani uzorak. Rezultat se može objasniti prvo postupkom ispitivanja koji je započet sa značajno povećanim rizikom u validnost rezultata, obzirom da je ispitivanje sprovedeno na manjem broju opitnih tela od broja utvrđenog procedurom EN 1926. U konkretnom slučaju, rezultat predstavlja čvrstoću merenu na samo jednom opitnom telu, a

uzimajući u obzir teksturnu heterogenost, jedna dobijena vrednost svakako ne može biti rezultat validan za komparaciju. Ista pojava je zabeležena i kod uzorka 8-2 konsolidovanog sa *CFW* gde rezultat predstavlja merenje na samo jednom telu pa stoga ima samo informativni karakter, kao i povećanje od 12 % dobijeno na uzorku *grainstone*. Konsolidanti *KSE* i *HV* rezultirali su povećanjem jednoaksijalne čvrstoće u odnosu na netretirane *grainstone* i algalni *rudstone*, što je proporcionalno masi deponovane suve materije konsolidanta (videti tabelu 17). Povećanje čvrstoće je kod *grainstone* izraženije primenom konsolidanta *HV* u odnosu na *KSE*, s obzirom da je povećanje od maksimalnih 53 % u odnosu na netretiran uzorak, a sličan odnos je izmeren i kod algalnog *rudstone* (56 %).



Sl. 112. Izgled preloma uzorka 43l duž ravni predisponirane lineacijom pri ispitivanju jednoaksijalne čvrstoće na pritisak

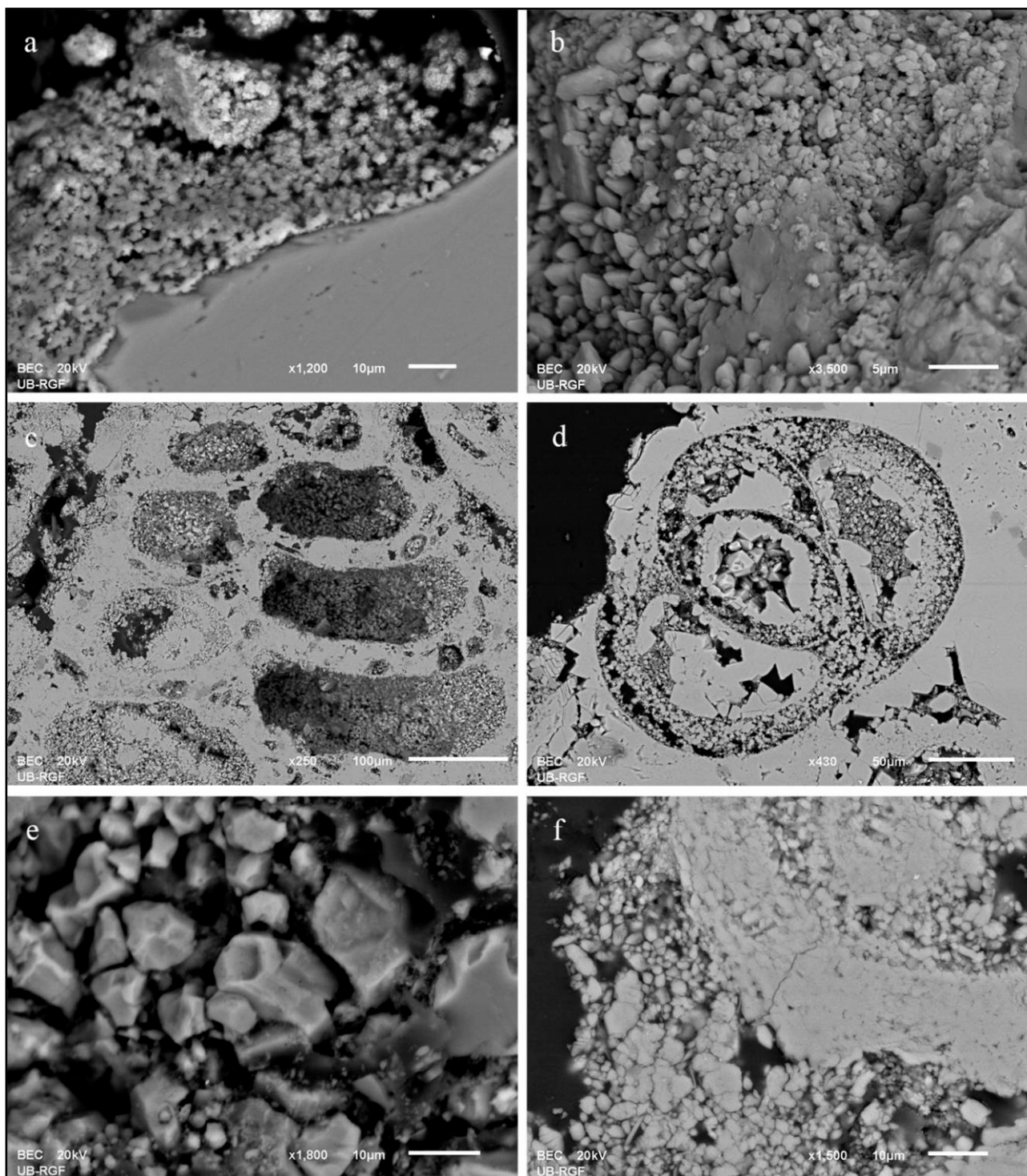
18. MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE DEPONOVAH KONSOLIDANATA – SEM ANALIZE

Morfološke, mikrostrukturne karakteristike deponovanih konsolidanata, način ispunjavanja pora i dubina deponovanja, proučavane su primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Rezultati jasno ukazuju na postojanje razlika u gore navedenim parametrima među svim primenjenim konsolidantima.

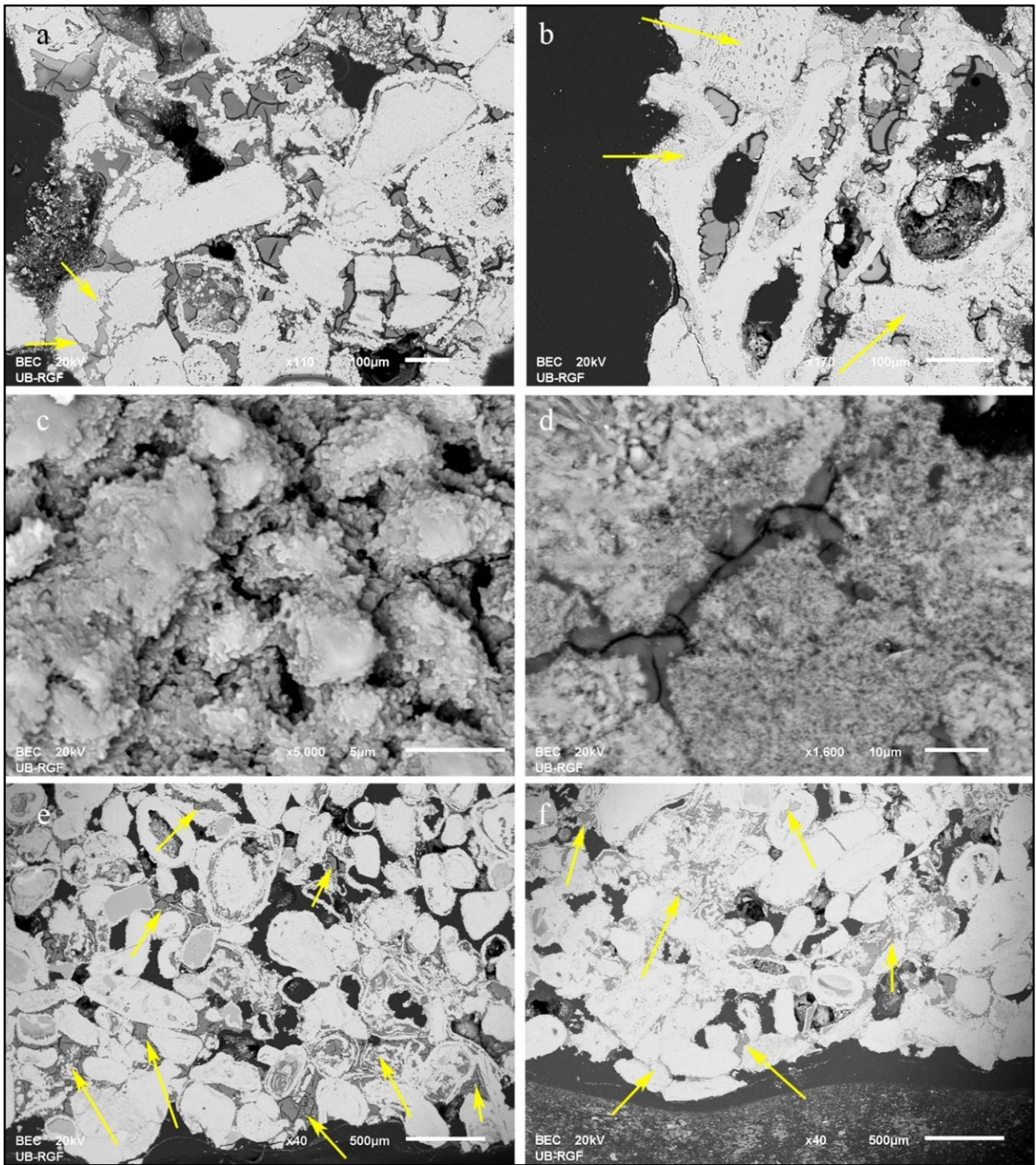
Konsolidant *C* jasno pokazuje deponovanje u formi zrnastih agregata izometričnih oblika, prosečne veličine zrna od 3-5 μm kod obe mikrofacije krečnjaka. Bubrežasta aglomeracija je homogeno raspoređena po zidovima pora (Sl. 113a i b) ili ispunjava interpartikularne pore fosilnih fragmenata (Sl. 113c). Osim toga, konsolidant obavija alohem gradeći sloj debljine i do 7-8 μm istovremeno povezujući dekoherentni materijal. Posmatranjem kontaktne površine, uočava se da konsolidant gradi čvrstu adheziju sa supstratom. Kod uzorka 34, linijskom analizom, registrovana je značajna koncentracija konsolidanta na dubini 2 mm od površine aplikacije konsolidanta.

Konsolidant *CFW* registrovan je u heksagonalnim prizmatičnim formama vaterita. Deponovan je po površini supstrata i u iner-, intrapartikularnom pornom prostoru kamena, u kristalima veličine do 10 μm (Sl. 113d-f).

Amofni silika-gel, kao produkt deponovanja alkoksasilana, jasno je uočljiv kod oba varijeteta krečnjaka u površinskoj zoni uzoraka, u porama veličine i do 100 μm (Sl. 114a, b). Konsolidanti prekrivaju površinu kristala kalcita u vidu koherentnog gela, sjajne površine (Sl. 114c), delimično ili potpuno ispunjavajući iner- i intrapartikularni porni prostor. Ne ostvaruju direktnu vezu sa kamenom, ali je njihova adhezija dobra (Sl. 114d). Veća ispunjenost zapremine pora deponovanim silika-gelom je uočena u porama prečnika <50 μm . Morfološki se ne uočavaju bitne razlike između deponovanog konsolidanata *KSE* i *HV*. Oba se odlikuju mikropukotinama nastalim u procesu polimerizacije, pojavom karakterističnom za ovu vrstu konsolidanata. Kod uzoraka konsolidovanih u uslovima otvorene površine evaporacije konsolidanta, vidljiva je veća akumulacija jako frakturisanog silika-gela u površinskoj zoni, dok je kod prekrivenog uzorka distribucija konsolidanta ravnomernija i sa manje izraženim mikropukotinama (Sl. 114e, f). U uzorcima tretiranim sa *HV*, deponovanje konsolidanta je uočljivo po čitavoj dubini uzorka (40 mm), s tim da je ispunjenost pornog prostora veća u površinskoj zoni, dok je u dubljim zonama deponovanje konsolidanta nehomogeno i uglavnom konstatovano u porama veličine do 50 μm .



Sl. 113. BSE snimci deponovanih karbonatnih konsolidanata: a) zrnasti agregati konsolidanta C deponovani u *grainstone* (uzorak 34C); b) površina konsolidovanog *grainstone* (uzorak 42C1); c) interpartikularne pore fosila u algalnom *rudstone* ispunjene konsolidantom C (uzorak 8C2); d) intrapartikularni porni prostor foraminifere ispunjen kristalima vaterita (uzorak 34CFW); e) detaljan prikaz kristala vaterita nastalog deponovanjem CFW u *grainstone* (uzorak 34CFW); f) površinski sloj algalnog *rudstone* sa deponovanim konsolidantom CFW koji povezuje dekoherentni materijal i ispunjava porni prostor alohema (uzorak 8CFW)



Sl. 114. BSE snimci deponovanih alkoksisilana: a) konsolidant *HV* deponovan u površinskoj zoni *grainstone* sa uočljivim mikropukotinama nastalim u procesu polimerizacije; strelicama je naglašena uspešna konsolidacija frakturisanog alohema (uzorak 42HV2); b) delimično do potpuno ispunjavanje interpartikularnih pora u površinskoj zoni konsolidovanog algalnog *rudstone*; strelicama su naglašene ispunjene intrapartikularne pore (uzorak 8HV2); c) površine kristala kalcita prekrivene amorfnim gelom u *grainstone* (uzorak 34HV); d) detalj interpartikularnog pornog prostora ispunjen KSE konsolidantom; uočljiva dobra adhezija sa površinom alohema i pukotine polimerizacije (uzorak 42KSE1); e, f) različita distribucija konsolidanta KSE u zavisnosti od uslova evaporacije; površinska zona *grainstone* uzorak 42KSE1(e) i površinska zona *grainstone* uzorak 42KSE2 (f)

19. KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA

Spektrofotometrijsko ispitivanje uticaja konsolidanata na promenu originalne boje krečnjaka determinisano je merenjem vrednosti hromatskih parametara boje pre i nakon konsolidacije. Rezultati promene parametara: belo-crno (ΔL^*), crveno-zeleno (Δa^*), plavo-žuto (Δb^*) i ukupne varijacije boje (ΔE^*) ispitivanih uzoraka *grainstone* i algalnog *rudstone*, prikazani su u tabeli 24.

Promena boje (ΔE^*) uzoraka *grainstone* konsolidovanih sa *C* ima srednju aritmetičku vrednost 2,19, a algalnog *rudstone* 2,57. *CFW* ima sličan uticaj na promenu boje *grainstone* (2,28), međutim razlike u vrednostima tretiranih uzoraka su veće. Kod algalnog *rudstone* vrednosti su ujednačene, a srednja aritmetička vrednost iznosi 4,43. Srednja aritmetička vrednost promene boje uzoraka *grainstone* sa *KSE* je 3,73, a algalnog *rudstone* 3,58. Najveću promenu boje inicira *HV*, gde je srednja aritmetička vrednost kod *grainstone* 5,06, a kod algalnog *rudstone* 5,56. Kod oba litotipa izražena je varijabilnost izmerenih vrednosti sa ovim konsolidantom (G: 2,24-10,79; AR: 0,94-10,89).

Tabela 24. Promena hromatskih parametara boje pre i nakon tretmana konsolidacije uzoraka *grainstone* i algalnog *rudstone*

Uzorak	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Uzorak	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Grainstone + C					Algalni rudstone + C				
34C	0,18	-2,14	-1,28	2,50	41C	-2,08	0,10	0,16	2,08
42C1	0,30	-0,18	-2,82	2,84	8C1	-0,43	-0,13	-0,69	0,82
42C2	-1,92	-0,0046	0,64	2,03	8C2	-3,58	-0,03	1,93	4,07
43C	0,51	-0,0067	0,59	0,78	11C	1,28	0,19	-4,35	4,54
44C	-2,23	0,47	1,65	2,82	15C	-0,92	0,57	0,67	1,27
					23C	-1,66	0,38	1,98	2,61
\bar{x}	-0,63	-0,37	-0,24	2,19	\bar{x}	-1,23	0,18	-0,05	2,57
min	-2,23	-2,14	-2,82	0,78	min	-3,58	-0,13	-4,35	0,82
max	0,51	0,47	1,65	2,84	max	1,28	0,57	1,98	4,54
Grainstone + CFW					Algalni rudstone + CFW				
34CFW	-1,71	-0,02	-2,86	3,33	41CFW	-2,43	0,20	3,59	4,34
42CFW2	-0,54	0,97	1,50	1,87	8CFW2	-2,43	-0,55	-3,87	4,60
\bar{x}	-1,13	0,48	-0,68	2,28	\bar{x}	-2,43	-0,17	-0,14	4,47
Grainstone + KSE					Algalni rudstone + KSE				
34KSE	0,45	-2,16	-0,40	2,24	41KSE	-1,58	0,29	1,84	2,44
42KSE1	-4,89	1,25	1,44	5,25	8KSE1	-3,63	0,09	-2,47	4,39
42KSE2	-4,38	1,30	3,63	5,83	8KSE2	-2,67	-0,08	-2,19	3,45
43KSE	-2,46	-0,38	-1,63	2,98	11KSE	-4,02	0,47	0,70	4,11
44KSE	-2,08	0,10	1,13	2,36	15KSE	-2,80	0,79	0,44	2,95
					23KSE	-3,28	0,68	2,40	4,12
\bar{x}	-2,67	0,02	0,83	3,73	\bar{x}	-2,10	0,38	0,12	3,58
min	-4,89	-2,16	-1,63	2,24	min	-4,02	-0,08	-2,47	2,44
max	0,45	1,30	3,63	5,83	max	-1,58	0,79	2,40	4,39
Grainstone + HV					Algalni rudstone + HV				
34HV	-2,18	0,79	-3,11	3,88	41HV	-6,04	-0,03	3,88	7,18
42HV1	-4,37	0,61	1,08	4,54	8HV1	-0,68	-0,45	-0,46	0,94
42HV2	-3,69	0,82	0,45	3,80	8HV2	-1,24	-0,42	-0,32	1,35
43HV	-2,19	0,01	-0,58	2,27	11HV	-2,80	1,23	-0,79	3,17
44HV	-9,37	1,29	5,20	10,79	15HV	-8,67	1,70	5,45	10,38
					23HV	-9,27	1,05	5,63	10,89
\bar{x}	-4,36	0,70	0,61	5,06	\bar{x}	-4,79	0,51	2,23	5,65
min	-9,37	0,011	-3,11	2,27	min	-9,27	-0,45	-0,79	0,94
max	-2,18	1,29	5,20	10,79	max	-0,68	1,70	5,63	10,89

20. DISKUSIJA

Istraživanja obuhvaćena ovim radom pružila su detaljna saznanja o petrološkim karakteristikama kamena ugrađenog u objekte Beogradske tvrđave, hemijsku karakterizaciju materijala, identifikaciju formi i intenziteta raspadanja, faktora i procesa koji su uzrokovali današnje stanje ugrađenog kamena. Pored toga, omogućila su ocenu efektivnosti tretmana konsolidacije na bazi kvantifikacije fizičko-mehaničkih karakteristika kamena pre i nakon tretmana.

Rezultati petroloških analiza i litološkog mapiranja kamenih blokova ugrađenih u fasade kapija Beogradske tvrđave, kvantitativno su pokazali distribuciju izdvojenih mikrofacija krečnjaka. Sa aspekta genetske vrste stene, odnosno dominacije krečnjaka kao ugrađenog litotipa, kapije tvrđave su petrološki i mineraloški homogene. Hemijski posmatrano, najzastupljeniji su čisti krečnjaci (sadržaj CaCO_3 ~95 %) i manje prisutni nečisti krečnjaci sa varijabilnim sadržajem CaCO_3 (76-89 %). Sasvim sporadično su identifikovani i dolomitski krečnjaci u kojima je markantno učešće dolomitske komponente (12,72 % MgCO_3). Strukturno posmatrano, međutim, izražena je heterogenost ugrađenih krečnjaka. To su alohemijski sedimenti koji su prema odnosu, pakovanju i veličini alohema svrstani u tri mikrofacije: *grainstone*, algalni *rudstone* i nečisti *rudstone*.

Grainstone je dominantan litotip ugrađen u fasade Mračne, ali i ostalih kapija Beogradske tvrđave. To su bioklastični krečnjaci arenitskog karaktera, sa srednje do gusto pakovanim alohemom izgrađeni od fragmenata raznovrsne mikrofaune, uglavnom algalnih fragmenata, foraminifera, školjki, gastropoda i drugih vrsta organskog detritusa vezanih mikrosparitskim, ređe sparitskim ortohemom. Osim bioklasta, u ovoj mikrofaciji krečnjaka javljaju se ooidi, intraklasti, te se prema sastavu izdvajaju algalni biomikrospariti, oobiospariti, biospariti, intrabiospariti, kao i svi prelazi između njih. Pored navedenih alohema, u stenama je često prisutna i terigena komponenta u formi kvarca, liskuna, feldspata i odlomaka stena. Veličina alohema stenama daje arenitski karakter. Prema teksturnim karakteristikama, oni se odlikuju nekad uočljivom tankom slojevitošću, markiranom upravo razlikom u krupnoći sastojaka i redovno prisutnom poroznošću tipa: intergranularna, intragranularna, poroznost tipa kalupa, ali i sekundarna poroznost tipa pukotina i šupljina.

Algalni *rudstone* se karakteriše šupljikavom teksturom sa slabo konsolidovanim krupnim alohemom – algalnim fosilnim fragmentima okruglastih do nodularnih preseka, dimenzija preko 2 mm koji steni daju ruditski karakter. Sa algalnim fragmentima obično su srasli i bioklasti drugih vrsta makro- i mikrofaune, ali svi slabo konsolidovani mikrosparitom do sparitom, što utiče na visoku poroznost tipa šupljina, kanala i pukotina. Osim navedene, redovno je prisutna i primarna inter- i intragranularna poroznost i poroznost vezana za rast skeleta. Prema vrsti prisutnog alohema, ove stene su okarakterisane kao algalni biosparruditi, retko biolititi.

Nečisti *rudstone* karakterišu se povišenim sadržajem terigene komponente (> 10 %), čija veličina varira od arenitskog do ruditskog karaktera. Identifikovani autigeni sastojci, peskovite do šljunkovite frakcije, su kvarc, feldspati, muskoviti, odlomci stena među kojima dominiraju kvarciti.

Distribucija mikrofacija krečnjaka u sklopu fasade Mračne kapije (Franković et al., 2014), ali i ostalim kapijama tvrđave (Arhiva ZZSKGB) otkriva tehniku gradnje kapija Beogradske tvrđave u smislu njihove ciljane upotrebe u objektu, koji je dosledno primenjivan u svim istorijskim periodima gradnje. Blokovi *grainstone* su korišćeni za zidanje nižih, nosećih delova fasada i za izradu dekorativnih elemenata, gde su njegove strukturne karakteristike pogodovale obradi, dok su blokovi algalnog *rudstone* postavljani u srednjim i višim zonama i redovno u lučnim elementima i svodovima. Zastupljenost nečistih krečnjaka je minorna, što ukazuje na mogućnost da je ova stena korišćena u nekoj od faza obnove, najverovatnije kako bi se zamenili potpuno raspadnuti blokovi krečnjaka. Tip obrade klesanjem sa ravnim vidnim površinama i retko očuvanim tragovima alata korišćenih za površinsku obradu (na blokovima gde je očuvana površina kamena, uočavaju se tragovi nazubljenog dleta Sl. 60), čini površinu kamena blago hrapavom i otvorene pore lako dostupnim za slobodnu cirkulaciju vode.

Strukturna heterogenost ispitivanih mikrofacija rezultira razlikama u kvalitetu blokova krečnjaka korišćenih za gradnju, što je posebno uočljivo kod *grainstone* (Tabela 11). Fizičke karakteristike ne zavise samo od vrste stene, već se vremenom menjaju i u samom litotipu, u zavisnosti od njegove vremenske alterabilnosti. Kamen sa velikom poroznošću i specifičnom površinom je daleko osetljiviji na uticaj atmosferskih faktora, u odnosu na kompaktni kamen (Benavente et al., 2004). S obzirom da su ciljevi ovog istraživanja bili razumevanje fizičko-hemijskih procesa koji dovode do raspadanja krečnjaka, kao i mogućnost konsolidacije degradiranih krečnjaka, ispitivanje je vršeno na uzorcima koji su prema svojim fizičkim i mehaničkim svojstvima podložni degradaciji ili su već zahvaćeni degradacionim procesima, što je važan aspekt za tumačenje dobijenih rezultata.

Iako strukturno različiti, fizička svojstva ispitivanih *grainstone* i algalnog *rudstone* su veoma slična. Prema vrednostima prividne i stvarne zapreminske mase oba varijeteta krečnjaka su srednje teške stene, odnosno mekani krečnjaci gruboporozne teksture. Vrednosti ukupne poroznosti svrstavaju ih u ekstremno porozne stene. Oba litotipa krečnjaka imaju gotovo iste vrednosti otvorene poroznosti i srednjeg prečnika pora (G-0,9 μm , AR-0,6 μm), veoma bliske vrednosti kritičnog prečnika pora (G-34 μm , AR-29 μm) sa ulaznim prečnikom pora u opsegu od 40-60 μm . Porna mreža *grainstone* je homogena sa unimodalnom distribucijom veličine pora, dominantnom klasom pora veličine 10-100 μm (~60 %) i značajnim učešćem velikih kapilara (30-40 %). Algalni *rudstone* pokazuje heterogenost u pornoj strukturi gde se kao dominantne klase smenjuju pore i velike kapilare.

Prema mehaničkim svojstvima, oba varijeteta se mogu okarakterisati kao meke stene sa niskom brzinom prostiranja ultrazvučnih talasa i vrlo niske do niske čvrstoće na pritisak. Sila otpora pri bušenju merena po dubini *grainstone* je relativno ujednačena, osim kod uzorka sa izraženom tankom slojevitošću. Varijeteti sa većom količinom terigene komponente, očekivano se karakterišu i nešto većom mehaničkom čvrstoćom. Kod algalnog *rudstone*, heterogena struktura uzrokuje velike oscilacije izmerene sile otpora pri bušenju.

Saglasno pornoj strukturi, ispitivane litotipove karakteriše veliko upijanje vode, sa velikom sposobnošću kapilarne apsorpcije vode. Uzorci *grainstone* imaju prosečan koeficijent kapilarnog upijanja vode 22,55 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}^{-0.5}$,²⁹ dok kod algalnog *rudstone* on iznosi 21,58 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}^{-0.5}$, što se može okarakterisati kao visok koeficijent kapilarnog upijanja, a istovremeno je i indikator podložnosti stene raspadanju (Snethlage, 2005; Graue et al., 2011).

Veliko učešće kapilarnih pora unimodalnog karaktera raspodele, kao i mala razlika između ukupne i otvorene poroznosti kod oba litotipa, ukazuju na dobru međusobnu povezanost pora, sposobnih da u sebe prime i zadrže vodu i da omoguće njen transport kroz unutrašnjost ugrađenog krečnjaka. Visoki koeficijenti kapilarnog upijanja vode, ukazuju na sposobnost oba litotipa da apsorbuju vodu u količini koja omogućava dugotrajno zadržavanje vlage i posledično rastvaranje i migraciju rastvorljivih soli (Graue et al., 2011). U velikim kapilarama takođe se generišu destruktivni kristalizacioni pritisci rastvorljivih soli i leda (Benavente, 2011), a sveukupna porna mreža omogućava nesmetanu cirkulaciju vode i posledično hemijsko rastvaranje, prvenstveno ortohema. Stoga, porna struktura oba litotipa omogućava odvijanje procesa fizičke i hemijske razgradnje koji su doveli do današnjeg stanja ugrađenih krečnjaka.

Korelacija litoloških mapa sa prostornom distribucijom formi vremenskog raspadanja i kategorija oštećenosti na Mračnoj kapiji, omogućila je uspostavljanje veze između intrinzičnih i ekstinzičnih faktora raspadanja i ukazala na sledeće:

- forme vremenskog raspadanja su u korelaciji sa litotipom, odnosno strukturne karakteristike krečnjaka imaju uticaj na morfologiju raspadanja;
- strukturne razlike litotipova ne utiču na kategoriju oštećenja; sve kategorije oštećenja prisutne na oba litotipa, dominantno su rezultat uticaja fizičko-mehaničkih karakteristika i ukazuju na podložnost ispitivanih krečnjaka vremenskom raspadanju;

²⁹ Iz statističke analize je isključena ekstremna vrednost uzorka 42 (59,8 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}^{-0.5}$).

- stepen oštećenosti ugrađenih krečnjaka značajno zavisi od njihove prostorne distribucije.

Kada se razmatra morfologija degradacije u odnosu na litotip, petrološki (strukturno-teksturni) uticaj na formu raspadanja je evidentan tek na trećem nivou diferencijacije formi (individualne forme raspadanja, Tabela 5). Šupljikavost i prisustvo krupnog alohema kod algalnog *rudstone*, pogoduje biološkoj kolonizaciji, kao i formiranju naslaga na površinama. Veći sadržaj limonitske komponente u *grainstone*, pod uticajem visoke temperature, uzrokuje hromatske promene. Teksturane karakteristike *grainstone* uzrokuju odvajanje ljusti centimetarskih debljina, što nije uočeno kod algalnog *rudstone*. Debljina ljusti korespondira razlici u veličini i pakovanju alohema, poziciji strukturno različitih slojeva, što dalje utiče na kretanje fronta sušenja i vlaženja, te generisanje hidratacionih i kristalizacionih pritisaka soli ili leda. Sve navedeno dovodi do odvajanja ljusti. Dubinsko raspadanje *grainstone* javlja se sa većim intenzitetom, upravo zbog odvajanja ljusti, u odnosu na algalni *rudstone*, gde je ono posledica odvajanja kore ili iverastog raspadanja. Reljefno raspadanje, u formi alveolarnog i diferencijalog raspadanja češća je karakteristika *grainstone*. Diferencijalno raspadanje je posledica egzistiranja partija sa tvrdim, čvršćim i kompaktnijim konstituentima pa time i otpornijim na vremensko raspadanje. Dok se kod *grainstone*, ova forma javlja usled egzistiranja strukturno različitih slojeva i/ili lokalno deponovanog sekundarnog kalcita, kod algalnog *rudstone*, posebno biolitita, litotamnijske alge ostaju da štrče istaknute usled zrnaste dezintegracije mekših partija krečnjaka (Sl. 41 i 42d).

Zrnasta dezintegracija i ljustanje se javljaju uglavnom u podjednakim intenzitetima, pa time i istim kategorijama oštećenosti kod oba litotipa. Različit intenzitet koji se može javiti čak i u okviru jednog bloka kamena (Tabela 18), s jedne strane je posledica heterogene mikrostrukture ispitivanih krečnjaka, a sa druge intenziteta degradacionih procesa. Zrnasta dezintegracija je intenzivna u onim delovima gde je došlo do ispiranja cementnog veziva ili mehaničkih mikrooštećenja usled delovanja hidratacionih i kristalizacionih pritisaka, na novootvorenim površinama nakon odvajanja površinske kore/ljuste. U zonama površinskih kora, ova forma raspadanja nije registrovana mapiranjem, usled kompaktije intergranularnih prostora rastvorenim kalcitom i/ili gipsom (Ruffolo et al., 2014).

Zastupljenost svih kategorija oštećenosti na oba litotipa, uz veliku sličnost fizičko-mehaničkih svojstava, generalno ukazuju na njihovu podjednaku podložnost procesima degradacije, dok je stepen oštećenosti pojedinačnih blokova kamena u vezi sa njihovom izloženosti ekstrinzičnim faktorima raspadanja. Naime, korelacija između prisutnih intenziteta formi raspadanja i kategorija oštećenosti u odnosu na orijentaciju Mračne kapije, ukazala je da se istočna polovina kapije odlikuje većim prisustvom viših kategorija oštećenja u odnosu na zapadnu polovinu kapije (Sl. 69 i Tabela 9). Intenziteti i kategorije oštećenosti su povezani sa linearnim i progresivnim indeksom oštećenja, a njihove vrednosti su takođe u vezi sa orijentacijom kapije. Razlika između linearnog indeksa oštećenja značajno je veća kod istočno orijentisane strane kapije u odnosu na zapadnu, kako u 2007. tako i u 2014. godini što je kvantifikovan dokaz da je istočna strana kapije oštećenija.

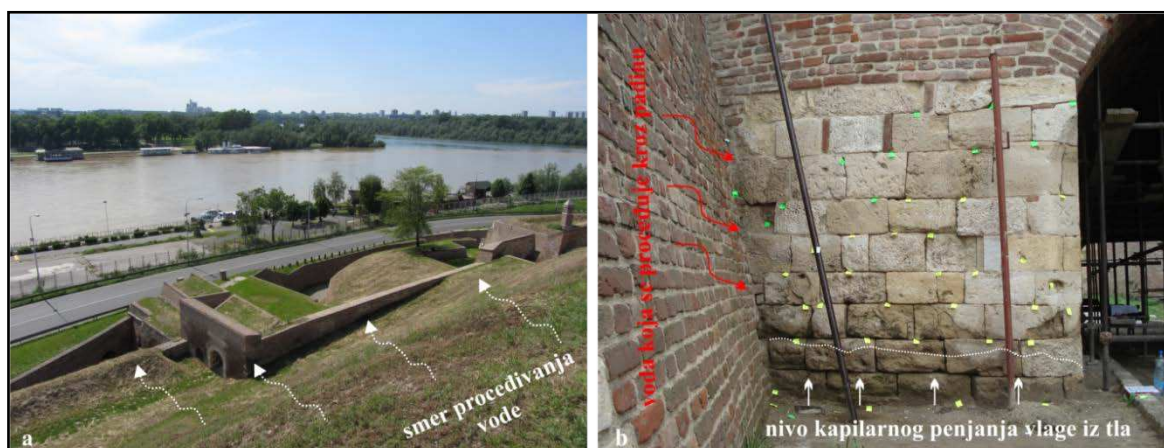
Poređenjem progresivnog indeksa oštećenja za 2007. i 2014. godinu, očigledno je da oštećenost napreduje – progresivni indeks oštećenja za celu kapiju povećao se za 0,07 za samo sedam godina (Sl. 71). Nema razlike u vrednostima progresivnih indeksa oštećenja između JI i SZ fasade u ovom periodu, ali je sa zapadne strane progresija značajno veća (0,23; Tabela 10) nego sa istočne (0,07). Ova razlika se može objasniti odabranom skalom intenziteta formi raspadanja i njenom korelacijom sa kategorijama oštećenja. Sa zapadne strane, procentualna zastupljenost slabih oštećenja smanjila se za 5 % između 2007. i 2014. godine, dok se istovremeno zastupljenost veoma jakih oštećenja povećala za istih 5 %. Time se progresivni indeks oštećenja zapadne strane približio vrednosti indeksa za istočnu (Tabela 10), što bi teoretski trebalo da ukaže na to da se dinamika propadanja izmenila. Ova, naizgled nelogična nedoslednost leži u klasifikacionoj šemi formi raspadanja (Tabela 5), odnosno u intenzitetima vezanim za kategorije oštećenja. Prema klasifikacionoj šemi koja je odabrana za ovu studiju, gubitak materijala veći od 5 cm u dubinu, ili 1000 cm³ u zapremini, smatra se veoma jakim oštećenjem. Iako je gubitak materijala na nekim blokovima kamena označen kao veoma jako oštećenje još u 2007. godini, on je očigledno napredovao za sedam godina (Sl.

115). Ipak, ova progresija nije mogla da bude registrovana u mapiranju 2014. godine usled definisanih opsega intenziteta oštećenosti koji ne dozvoljavaju progresiji da bude registrovana. Mora se istaći da je klasifikaciona šema ustanovljena tokom snimanja stanja 2007. godine sa ciljem da se proceni hitnost konzervacije i da pomogne da se identifikuju blokovi kamena na kojima su potrebni obimniji konzervatorski zahvati. Bez obzira na to, progresija oštećenosti je očigledna i stavlja spomenik u rang urgentne potrebe za primenom konzervacijskih mera kako bi se očuvao.



Sl. 115. Progresivno raspadanje *grainstone* na istočnoj polovini II fasade Mračne kapije (Franković et al., 2014)

Sumiranje petroloških i fizičkih svojstava sa rezultatima morfoloških promena kroz vreme, ukazalo je da intenzitet oštećenja ugrađenih krečnjaka značajno zavisi od njihove prostorne distribucije i istovremeno omogućilo identifikaciju uzroka današnjeg stanja kamena ugrađenog u Mračnu kapiju. Prvenstveno, položaj kapije unutar utvrđenja – kapija se oslanja na padinu koja se spušta od Gornjeg grada tvrđave, predstavlja polazni, inicijalni faktor raspadanja (Franković et al., 2014). Ova zemljana padina je konstantan izvor vlage/vode za istočnu stranu, ali i kapiju u celini. Voda koja se proceđuje kroz padinu uzrokuje povišen sadržaj vlage u nasipu iznad svoda kapije i zidovima sa istočne strane, u odnosu na zidove na zapadnoj strani (Sl. 116a). Voda iz nasipa lako penetrira u unutrašnjost kamenih blokova, obzirom da je originalna glinena hidroizolacija svoda kapije oštećena, a tokom prethodnih restauratorskih radova nije izvedena nova. Ugrađeni krečnjaci imaju veliku poroznost koja omogućava infiltraciju vode u dubinu kamenih blokova. Veličina i oblik pora, kao i međuporna komunikacija omogućavaju brzo kapilarno upijanje vode i brzu cirkulaciju vode kroz celu kapiju, i to ne samo vode koja dolazi sa padine, već i podzemnih voda kao i atmosferskih (direktno vlaženje tokom padavina i kapilarna adsorpcija iz atmosfere) (Sl. 116b). U donjoj zoni fasada kapije, na visini do 1 m, vidljivo je prisustvo kapilarne vlage iz tla u blokovima kamena, što je posledica natopljenosti zemljanih struktura i tla, kako atmosferskom vodom, tako i zbog blizine reke (udaljenost od oko 50 m od Save). Najvlažniji su blokovi na istočnom delu SZ fasade, usled vlage iz bedema kao dodatnog izvora.



Sl. 116. Glavni izvori vode-vlage uslovljeni položajem Mračne kapije: a) voda koja se proceđuje iz bedema; b) smer kretanja vode iz bedema i kapilarno penjanje vlage iz tla (Franković et al., 2014)

Blokovi kamena na istočnom delu II fasade takođe primaju vlagu koja se proceduje iz bedema, ali orijentacija ove fasade, tj. otvorenost ka dominantnom pravcu strujanja vetra (Sl. 14) podstiče brže isparavanje i pospešuje kretanje vode kroz kamen. Sadržaj vlage u blokovima kamena u donjim zonama je veći pri površini nego u unutrašnjosti bloka, dok je u višim zonama situacija obrnuta - sadržaj vlage se povećava sa povećanjem dubine (Neumann, 2008). S obzirom da je prosečna mesečna količina padavina u Beogradu 57 mm, a da u najsušnijim mesecima (februaru i oktobru) prelazi 30 mm (Tabela 2 i sl. 12 i 13), može se pretpostaviti da vlaga u bedemu dominira tokom većeg dela godine. S obzirom da je učestalost kišnih perioda 1-2, ređe do 7 dana, iza perioda vlaženja, nastupa faza sušenja. Ciklično smenjivanje faza vlaženja i sušenja ugrađenih blokova, posebno onih u gornjim zonama koji su najosunčaniji i najizloženiji strujanju vazduha, uzrokuje kontinuirano pomeranje fronta vode u unutrašnjosti kamena. Kretanje vode uzrokuje rastvaranje slabo cementovanog algalnog *rudstone* i mikrosparitskog/sparitskog cementa *grainstone*, što za posledicu ima formiranje kalcitnih kora na površini blokova, a zrnastu dezintegraciju u unutrašnjosti. Osim kalcita, dolazi do rastvaranja i rekristalizacije drugih mineralnih faza (gipsa i ostalih soli) prisutnih u kamenu, a naponi koji se tom prilikom javljaju, pored zrnaste dezintegracije uzrokuju i ljuskanje, ljuspanje i odvajanje kora sa materijalom kamena. Tokom vremena, ciklično vlaženje i sušenje, kao i mržnjenje/otapanje uzrokuju pojačavanje intenziteta raspadanja i veoma jaka oštećenja u različitim formama gubitka materijala (dubinsko, reljefno i komadasto raspadanje). S obzirom da se u zimskom periodu u Beogradu padavine najčešće javljaju u noćnim i ranim jutranjim satima, kada je i temperatura vazduha najniža, a da pora struktura ugrađene krečnjake čini osetljivim na dejstvo mraza (Benavente, 2011), ciklusi mržnjenja svakako imaju jak uticaj na fizičko raspadanje krečnjaka. Pored toga, iz pravca istoka-jugoistoka dolaze najjači udari košave tokom zimskih meseci koji utiču na odvajanje labilnih ljuski, što je i dokumentovano snimanjem stanja kapije u zimskim mesecima.

Na zapadno orijentisanoj polovini fasade, gde je sadržaj vlage manji, kretanje vode usled cirkulacije vazduha uzrokuje umerena oštećenja od kojih su najizraženija reljefno raspadanje i formiranje tankih belih kalcitnih kora na površini blokova.

Intenzivnije raspadanje blokova krečnjaka sa istočno orijentisane strane, ogleda se i u stanju cementnih nanosa (plombi) kojima su oštećeni blokovi II fasade restaurirani 70-tih i 80-tih godina XX veka. Naime, dok su nanosi cementnog maltera na zapadno orijentisanoj polovini i dalje relativno dobro očuvani, sa istočne strane, blokovi kamena na kojima su bile postavljene plombe, već su zahvaćeni dubinskim raspadanjem i ostaci maltera su prisutni na svega nekoliko blokova.

Generalno, prema stepenu izloženosti atmosferilijama, na kapijama Beogradske tvrđave se uvek mogu izdvojiti dve celine: spoljašnje fasade gde je kamen izložen direktnom delovanju atmosferskih uticaja, taloženju atmosferskih zagađivača, ali i prirodnom pranju kišnicom, njenom direktnom delovanju na karbonatnu prirodu materijala kao i procesima brzog isušivanja; drugu celinu čine unutrašnje fasade zajedno sa svodom kapije koje su zaštićene od direktnog delovanja atmosferilija, ali su izložene delovanju suvih naslaga atmosfere, atmosferskoj vlazi, a posebno delovanju vode koja cirkuliše iz zone iznad kapije, kroz spojnice i natapa kamen održavajući ga vlažnim čak i dosta dugo nakon kišnih perioda. Iako ovako izdvojene celine ne utiču na lokacijsku pojavu glavnih formi raspadanja (npr. dubinsko, reljefno raspadanje...), čiji su mehanizmi objašnjeni na primeru Mračne kapije, ipak su određene individualne forme, karakteristične za sve kapije Beogradske tvrđave, povezane sa stepenom izloženosti atmosferilijama, a njihovi mehanizmi stvaranja su objašnjeni u daljem tekstu.

Na površinama blokova izloženim atmosferskim padavinama, kao i na blokovima zaštićenim od direktnog delovanja atmosferilija, ali izloženim intenzivnom cirkulisanju vode po površini kamena (donje površine blokova lučnih delova svoda), redovna je pojava svetlih kora, međutim, njihov intenzitet je uslovljen položajem bloka u kapiji. Mada se sporadično javljaju na fasadama Mračne kapije, redovno su zastupljene u kapijama sa svodovima od krečnjaka (npr. u svodu Kralj kapije) i intenzivnom cirkulacijom vode. One imaju naružujući estetski efekat i destruktivno deluju na kamen.

Mogu biti različite debljine, od tankih prevlaka koje prate površinsku strukturu kamena – pojava vezana za površine blokova izložene delovanju atmosferskih padavina (Török, 2003) (Sl. 117a), do debljih inkrustiranih kora (debljine nekoliko mm), poznatih u stručnoj literaturi pod nazivom *kalcina* koje menjaju površinu kamena, rezultujući čak i formiranjem konkcija u vidu stalaktita (Sl. 117b).



Sl. 117. Površine blokova SZ fasade Kralj kapije prekrivene svetlim korama; a) tanke bele prevlake na površini krečnjaka; b) kora u formi kalcine sa recentnim stalaktitom (Arhiva ZZSKGB)

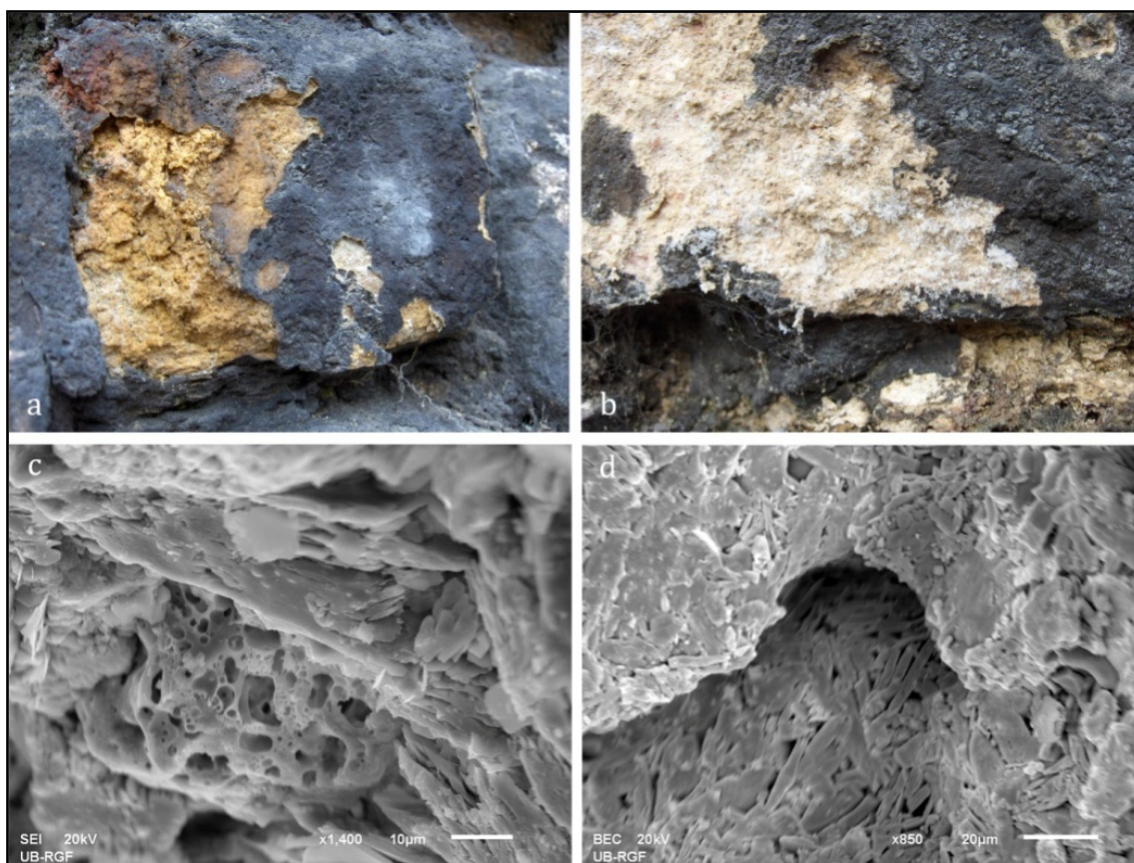
Svetle kore, posebno debele kore *kalcina*, nastaju kao posledica agresivnog delovanja površinske vode koja zajedno sa CO_2 ulazi u pore krečnjaka, a za vreme zadržavanja u njegovoj unutrašnjosti, rastvara karbonatnu supstancu i pretvara postojeći kalcit u kalcijum bikarbonat. Tokom ciklusa isušivanja, vlaga se kreće ka površini noseći rastvorene supstance koje se deponuju u vidu rekristalisalog kalcita na površini krečnjaka i neposredno ispod površine, uzrokujući povećanja zapreminske mase (Crnković, 1975). Vremenom i ponavljanjem ciklusa debljina kore se povećava, naročito u zonama pukotina, prslina, oko spojnica, putanja kojima se najbrže kreću prezasićeni rastvori. Deblje inkrustirane kore su kompaktne, tvrde, nepropusne i dokle god čvrsto prijanjaju za supstrat one deluju kao „zaštitna“ kora. Međutim, kako su ove kore produkt rekristalisalog kalcita, nastalog rastvaranjem unutrašnjeg primarnog supstrata, nakon odvajanja belih kora kalcina, površina kamena je dezintegrisana i podložna daljem ubrzanom raspadanju (Torok, 2003).

U zonama zaklonjenim od direktnog slivanja vode, na površinama kamena se talože suspendovane čestice aerozagađivača, poreklom od sagorevanja uglja i motornih goriva (Bonazza et al, 2005). U prisustvu vlage, one postaju katalizatori oksidacije SO_2 (Ruffolo et al., 2015). Daljom hidratacijom nastaje sumporna kiselina koja u kontaktu sa karbonatnim supstratom formira inicijalne kristale gipsa. U uslovima cikličnog rastvaranja krečnjaka i rekristalizacije, formira se kora sastavljena od kompaktnih kopljastih i pločastih kristala gipsa, koji rastu na površini, ali i u porama kamena (Rodriguez Navarro and Sebastian, 1996). Crne kore, uobičajno izgrađene od gipsa, kalcita, poroznih ugljeničnih i sferoidnih kompaktnih čestica teških metala (prvenstveno Pb i Zn) (Camuffo, 1987), takođe su identifikovane na površinama krečnjaka ugrađenih u kapije Beogradske tvrđave (Sl. 118a-c), a posledica su zagađenja gradskog vazduha.

Na Mračnoj kapiji, crne kore su samo sporadično očuvane, uglavnom su odvojene, kako usled prirodnog procesa odvajanja, tako i usled primenjenog postupka čišćenja peskiranjem. Na drugim kapijama dokumentovana je značajno veća zastupljenost ove forme raspadanja (Arhiva ZZSKGB). Debljina ostataka crnih kora, koje nisu uklonjene peskiranjem na Mračnoj kapiji, iznosi oko 1,2 mm (uzorak 37), a redovno prisustvo gipsa nedvosmisleno doprinosi odvajanju crne kore (Sl. 118d). Generalno, mala mobilnost gipsa, uzrokovana njegovom slabom rastvorljivošću, utiče na

akumulaciju u zoni deponovanja, odnosno cikličnog rastvaranja i rekristalizacije (Steiger et al., 2014). Rezultati ranijih istraživanja sadržaja soli u SZ fasadi Mračne kapije (merenje do 200 mm dubine bloka), ukazuju na prisustvo gipsa u prvih 50 mm, čiji sadržaj naglo opada do dubine od 100 mm (Neumann, 2008).

Akumulacija gipsa na supstrat deluje destruktivno na više načina. Formirana kora smanjuje površinsku poroznost kamena i značajno usporava evaporaciju vode, omogućavajući rastvaranje i cirkulaciju rastvora unutar bloka kamena. To pospešuje i migraciju gipsa u unutrašnjost kamena i akumuliranje u intergranularnim porama ili pukotinama (Sl. 118d). Kristalizacioni pritisci gipsa vrše fizičku destrukciju zidova pora, a intenzitet raspadanja zavisi od poroznosti i ambijentalnih uslova, odnosno učestalosti ciklusa rastvaranja i rekristalizacije (Charola et al., 2007). Veliki udeo kapilarnih pora čini da obe mikrofacije imaju potencijal za intenzivno raspadanje usled rastvaranja i rekristalizacije gipsa i pratećih soli. Osim što su manje porozne, naslage kora gipsa su uglavnom tvrde i imaju veću termalnu ekspanziju od krečnjaka, pa u zavisnosti od debljine i kompaktnosti kore, vremenom dolazi do podvajanja od rastvaranjem oslabljenog supstrata (Török and Rozgonyi, 2005). U prvoj fazi se pojavljuju potklobučnja, zatim se kora postepeno odvaja (Sl. 118a), dok u potpunosti ne otpadne. Površina kamena ispod odvojene crne kore zrnasto se raspada (Sl. 118b). Ispod nje, novootvorena površina krečnjaka postaje izložena daljem agresivnom delovanju atmosferskih faktora i proces se ponavlja.



Sl. 118. Crne kore razvijene po površini (a, b) *grainstone* ugrađenih u severnu fasadu Kralj kapije; c) SEM mikrofotografija sferoidne porozne ugljenične čestice inkorporirane u crnu koru razvijenu na *grainstone* (uzorak 34) II fasade Mračne kapije; d) BSE snimak kristala gipsa crne kore na površini *grainstone* (uzorak 37) II fasade Mračne kapije

Formiranje identifikovanih crnih kora na kapijama Beogradske tvrđave uzrokovala je visoka koncentracija SO_2 u Beogradu u prošlosti. Imajući u vidu da su koncentracije SO_2 u Beogradu generalno niske u poslednjih 10 godina, moglo bi se pretpostaviti da je proces formiranja crnih kora manje intenzivan nego u prošlosti, bez obzira na visok nivo PM_{10} i $PM_{2,5}$ čestica koje su katalizatori oksidacije SO_2 (Brimblecombe, 2014). Za odvijanje procesa nastanka crnih kora potrebno da se poklopi nekoliko vezanih parametara: istovremeno visoke koncentracije SO_2 , NO_2 i PM_{10} , RH veća

od 80 % i količina padavina manja od 2 mm (Sandrolini et al., 2011). Stoga su, za pravilnu procenu doprinosa današnjeg nivoa aerozagadenja nastanku novih crnih kora, potrebni detaljniji mikroklimatski podaci koje je potrebno simultano ispratiti na dnevnom nivou.

Na kapijama Beogradske tvrđave konstatovana je i periodično iscvetavanje rastvorljivih soli. Proces se intenzivira u rano proleće, kada porast temperature vazduha podstiče sušenje vodom natopljenih objekata. Studije karakterizacije rastvorljivih soli sprovedene na Kralj kapiji (Matovic et al., 2012), Karađorđevoj kapiji (Franković et al., 2017), kao i analiza sadržaja soli u blokovima Mračne kapije (Neumann, 2008), potvrđuju dominaciju sulfata, prevashodno gipsa, uz prisustvo tenardita, kao i singenita. Nitrati su prisutni u gornjim zonama Karađorđeve (niter), kao i gornjim zonama II fasade Mračne kapije (NaNO_3 sa manjim udelom nitera). Jedan od izvora nitrata je veštačko đubrivo koje se koristi za negu zelenih površina na nasipima iznad kapija (Matovic et al., 2012), što korespondira i sa sadržajem nitrata izmerenim na fasadi Mračne kapije na visinama 180, 210 i 260 cm (Neumann, 2008). Soli identifikovane na kapijama Beogradske tvrđave, često su zastupljene na spomenicima kulture. Statistička analiza preko 300 uzoraka soli prisutnih na spomenicima kulture u Saksoniji i njihovo poređenje sa sličnim studijama iz još dve nemačke pokrajine, pokazala je da gips dominira na oko 50 % ispitivanih objekata, a zatim slede sulfati Mg, Na i K kao i K-nitrat (Siedel, 2018). Dominacija sulfata se objašnjava akumulacijom sumpornih jedinjenja na površinama, kako u prošlosti, tako i danas, dok je prisustvo nitrata posledica raspadanja organske materije (Siedel, 2018). Osim gipsa, ostale soli prisutne u kapijama Beogradske tvrđave, veoma su rastvorljive i mobilne, te se njihovi rastvori mogu kretati kapilarnim putem, kako vertikalno po visini zidova, tako i horizontalno po dubini blokova i kristalisati u različitim kristalnim fazama i na različitim dubinama, zavisno od ambijentalnih uslova (Steiger et al., 2014). Natrijum-sulfat ima veliki razorni potencijal jer, u prisustvu vode, lako hidratiše prelazi iz tenardita u mirabilit (Flatt, 2002; Steiger and Asmussen, 2008; Flatt et al., 2014). Sa padom temperature, rastvorljivost tenardita raste, dok se rastvorljivost mirabilita smanjuje, što uzrokuje kristalizaciju mirabilita iz prezasićenog rastvora i povećanje kristalizacionog pritiska (Steiger and Asmussen, 2008). Generalno je razorni potencijal dvostrukih soli veći od jednostukih (kao što su NaNO_3 i KNO_3), jer njihova sposobnost hidratacije može da uzrokuje stres u porama i u fazi vlaženja, dok se kod jednostrukih soli on generiše samo tokom kristalizacije (Lindström et al, 2015).

Forma raspadanja koja nije česta na kapijama Beogradske tvrđave, ali veoma markantna svojom morfologijom, jeste alveolarno raspadanje. Registrovana je u lučnim blokovima algalnog *rudstone* II fasade Mračne kapije, u *grainstone* blokovima Zindan i kapije Karla VI i karakteristična je pojava za porozne stene kakve su i ugrađene mikrofacije krečnjaka. Mada se mehanizam ovog tipa raspadanja tumači na različite načine, brojna teorijska razmatranja su još uvek bez jasnih naučnih dokaza. To proces formiranja alveola čini još uvek kontraverznim predmetom debata od strane brojnih autora, ali ono u čemu se većina slaže jeste činjenica da su alveole konkavne šupljine, odvojene jedna od druge tankim zidovima otvrdlih površina (Goudie, 2013; Paradise, 2013; Schnepfleitner et al., 2016; Inkpen and Hall, 2016; Bruthnans et al., 2018), sa prečnikom šupljine koji se najčešće približava njenoj dubini (Doe, 2011). Mehanizmi formiranja alveola još uvek nisu jedinstveno usvojeni, ali je sasvim sigurno da u procesu nastanka ključnu ulogu imaju mehanizmi vlaženja i isparavanja uz sadejstvo sa erozijom vetrom (Bruthnans et al., 2018).

Hromatske promene u formi crvenkastih obojenja, registrovane na blokovima *grainstone* ugrađenim u fasade Mračne ali i drugih kapija, posledica su izloženosti visokim temperaturama razvijenim tokom delovanja vatre (Sl. 119). Tokom burne militarne istorije Beogradske tvrđave, osim Mračne i sve druge kapije su nesumnjivo bile izložene raznim aktivnostima tokom kojih su se razvijale visoke temperature, što je za posledicu imalo taloženje crnih čestica čađi i pepela po površini kamena (Sl. 7). Nakon prirodnog i/ili antropogenog pranja površine kamena, otkrivene su dublje hromatske promene, ali i degradirajući efekti vatre na ugrađeni krečnjak. Poznato je da krečnjak izložen uticaju visokih temperatura, podleže promenama mineralnog i hemijskog sastava, fizičkih i mehaničkih svojstava, usled procesa koji se dešavaju pri zagrevanju, a obuhvataju: inter- i intragranularnu destrukciju u vidu formiranja mikropukotina unutar ortohema i alohema; oksidaciju,

dehidraciju, dehidroksilaciju (posebno Fe-oksida i oksihidroksida), kalcinaciju, termalne transformacije minerala usled neujednačenog linearnog i zapreminskog širenja kalcita (Brotóns et al., 2013; Calia et al., 2016; Delegou et al., 2019). Navedene promene rezultiraju brojnim degradirajućim efektima kao npr. nereverzibilnom promenom boje, smanjenjem čvrstoće na pritisak, povećanjem poroznosti, a u određenim slučajevima i potpunom fizičkom destrukcijom kamena (Winkler, 1997, Bilbija i Matović, 2009, Dionisio et al., 2009; Borg et al., 2013). Efekti požara na kamen, osim hromatskih i mineraloških promena, manifestuju se i odvajanjem kamenog materijala: ljuškanjem duž granice zagrejane i nezagrejane zone kamena, ljušpanjem usled naprezanja smicanjem kada se nadmaši pritiska čvrstoća u površinskom sloju, zrnastom dezintegracijom kada se nadmaši granica elastičnosti minerala i jačina kohezije između zrna, kao i nastankom fraktura većih dimenzija (Hajpal and Torok, 2004; Dionisio et al., 2005; Török and Hajpal, 2005; Dionisio, 2007; Hajpal, 2009; Martinho and Dionisio, 2018).

Laboratorijski eksperimenti izlaganja krečnjaka (sa prisutnim Fe-oksidima i hidroksidima), različitim temperaturnim režimima u različitim vremenskim intervalima, ukazali su da do transformacija boje, iz bele ili svetlo oker/smeđe kakvi su i ispitivani krečnjaci Beogradske tvrđave, prelazi u ružičastu, na temperaturnom opsegu od 250-300 °C, odnosno zadobija crvenkastosmeđu boju na temperaturama iznad 400 °C (Chakrabarti et al., 1996; Borg et al., 2013). Promena boje je posledica dehidracije hidroksida gvožđa i zahvata zonu debljine 2-3 cm, a razlika između zone izložene visokoj temperaturi sa crvenom bojom kamena i zone nepromenjenog kamena sa očuvanom primarnom bojom je markirana jasnom, oštrom granicom (Hajpal, 2009) što je posebno uočljivo na blokovima II fasade Mračne kapije (Sl. 119). Izloženost krečnjaka temperaturi od 600 °C prozrokuje termalnu ekspanziju i stvaranje pukotina, čak i frakturni kolaps, a dalje zagrevanje do 800 °C rezultira kalcinacijom krečnjaka koja retko prelazi dubinu od 2 cm, a površina stene zadobija belo-sivu boju i postaje trošna/puderasta (Hajpal 2009). Hromatske dekolracije registrovane na kamenim blokovima Mračne, ali i drugih kapija BT, sa njima asocirana odvajanja kora, ljuškanja, kao i prisutne frakture, ukazuju da su ugrađeni krečnjaci bili izloženi višestukom delovanju kratkotrajne, lokalizovane vatre (Hajpal and Torok, 2004), čija temperatura verovatno nije prelazila 600 °C, ali je bila dovoljna za dehidroksilaciju limonita u hematit i dodatnu frakturnu destrukciju integriteta kamenih blokova. Dokazi ovakve tvrdnje leže u činjenici da više temperature uzrokuju svetlije nijanse u odnosu na primarnu boju, povećanje poroznosti i kapilarne apsorpcije i neretko potpuno fragmentiranje kamena (Ozguven and Ozelik, 2013) što nije registrovano na ispitivanim fasadama.



Sl. 119. Dekoloracija *grainstone* usled izloženosti visokoj temperaturi

Na osnovu svega prethodno izloženog, u složenom mehanizmu raspadanja krečnjaka Mračne kapije koji se može ekstrapolirati i na ostale kapije Beogradske tvrđave, identifikovani su ključni faktori raspadanja: voda/vlaga, temperaturne promene, soli, aerozagađenje i delovanje vatre. Moguće je sumirati da su glavni mehanizmi raspadanja, koji su doveli do današnjeg stanja ugrađenog kamena, sinergetsko delovanje fizičko-hemijskih procesa i to:

- hemijsko-rastvaračko delovanje vode/vlage,
- ciklično vlaženje/sušenje,
- mehaničko delovanje vode/leda,
- mehaničko delovanje soli,
- hemijske i mehaničke promene usled visokih temperatura izazvanih vatrom,
- lokalno delovanje biološke kolonizacije.

Koji od navedenih procesa dominira nije moguće precizirati kao što ni same granice između procesa nije moguće postaviti, ali ono što je sigurno da dejstvo jednog procesa otvara put razvoju drugog procesa, pa njihovo simultano delovanje na ugrađene krečnjake, inače podložne raspadanju, rezultira današnjim stanjem i jasnim indikatorima urgentne potrebe za konzervacijom.

Konsolidacija strukture kamena koja je zahvaćena zrnastom dezintegracijom je osetljiva faza konzervatorskog tretmana jer može uticati na promenu svojstava kamena po dubini tretirane zone, a unet materijal nije moguće efikasno i potpuno odstraniti ukoliko se pokaže neadekvatnim. Zbog toga što potencijalno može da prouzrokuje intenziviranje procesa raspadanja, ispitivanje uticaja konsolidanta na litotip pre tretmana konsolidacije je neophodna faza tokom planiranja strategije konzervacije koju je potrebno primeniti na objektu.

Efektivnost konsolidacije u laboratorijskim uslovima je posmatrana kroz promene različitih parametara vezanih, kako za prirodu samog kamena (fizičko-mehanička svojstva, koheziju mineralnih zrna, izgled tretirane površine u smislu promene boje i teksture), tako i za one koji odražavaju količinu apsorpcije i način deponovanja konsolidanata u pornom sistemu ispitivanih krečnjaka.

Efektivnost determinisana **količinom deponovanog konsolidanta** u porama kamena zavisi od koncentracije aktivne materije, ali i od količine konsolidanta koji se unese tokom aplikacije. Za postizanje optimalnog stepena deponovanja, preporuke proizvođača su da se aplikacija vrši do potpunog zasićenja kamena. S obzirom da se u praksi retko može primeniti postupak imerzije i na taj način osigurati maksimalno zasićenje, na uspešnost konsolidacije utiče više različitih parametara. Pored porne strukture kamena (Zornoza-Indart et al, 2012), na apsorpciju direktno utiču površinski napon, viskoznost tečnosti i njena isparljivost, kao i ambijentalni uslovi pri aplikaciji, stepen zasićenosti supstrata vodom i prisustvo površinskih kora (Taylor, 2000; D'Armada and Hirst, 2012). Pored ovih parametara, apsorpcija nano-kreča je zavisna i od veličine, morfologije i reaktivne površine nano-čestica, te od kinetičke stabilnosti i reaktivnosti disperzije (Papatzani and Dimitrakakis, 2019). Razmera površina koje je potrebno tretirati, njihova dostupnost, kao i vremenski okvir u kome je potrebno izvesti radove, faktori su koji dodatno otežavaju primenu konsolidanata i postizanje laboratorijski dobijenih rezultata u praksi. Stoga je tehniku aplikacije potrebno prilagoditi datom slučaju, kako bi se u kamen unela optimalna količina konsolidanta.

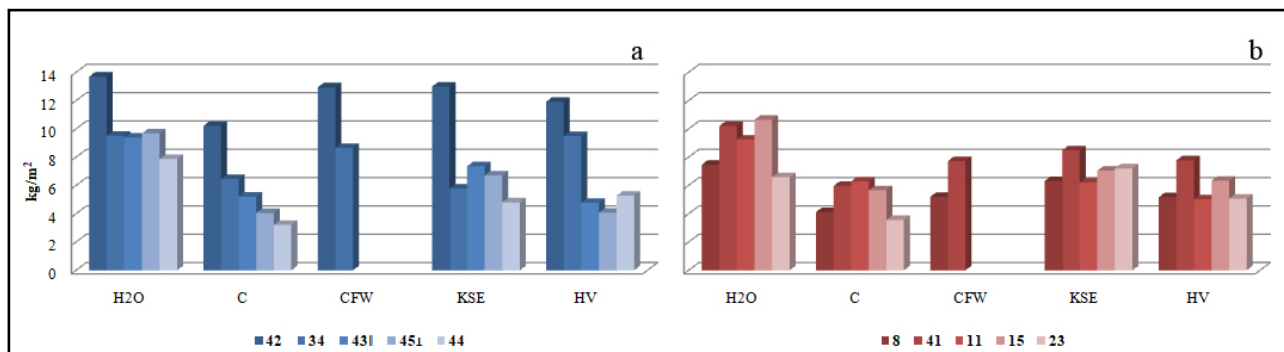
Ispitivanjem u ovoj doktorskoj disertaciji, ustanovljeno je da je količina konsolidanta koju su ispitivani krečnjaci apsorbovali kapilarnim upijanjem pri prvoj aplikaciji, u podjednakom vremenskom intervalu (10 minuta), veoma varijabilna u odnosu na vrstu konsolidanta, ali i u odnosu na strukturni tip krečnjaka (Sl. 120). Na primer, uzorak 42 je apsorbovao najviše, nezavisno od vrste konsolidanta. Ovo je saglasno sa njegovim fizičkim svojstvima, obzirom da ima najveću otvorenu poroznost i upijanje vode, ali još značajnije odskakanje u koeficijentu kapilarnog upijanja vode, kao i najveći kritični i ulazni prečnik pora. Kod ostalih ispitivanih uzoraka, apsorpcija konsolidanata varira i ne prati uvek trend apsorpcije vode, što ukazuje da ne postoji jasna zakonitost u odnosu voda : konsolidant. Uticaj teksture se odražava na količinu apsorbovanog konsolidanta, a to je potvrđeno očekivano većom apsorpcijom paralelno slojevitosti. Međutim, porna struktura, kao još jedan teksturni parametar, ima posebno značajan uticaj na količinu apsorbovanog konsolidanta (D'Armada and Hirst, 2012). Ako se uzmu u obzir rezultati dobijeni živinim porozimetrom i korelišu sa koeficijentom kapilarnog upijanja vode i količinama apsorbovanih konsolidanata, a u odnosu na litotip, može se konstatovati sledeće:

- uzorci sa najmanjim kritičnim prečnikom pora i koeficijentom kapilarnog upijanja vode imaju najmanju količinu apsorbovanog i deponovanog konsolidanta i obratno; izuzetak je konsolidant *KSE* kod koga se ova pravilnost ne može primeniti, a razlog tome može biti viskozitet samog konsolidanta i dinamika njegovog kretanja kroz kamen;
- uzorci sa istim vrednostima parametara porne strukture (otvorenom poroznošću, kritičnim i ulaznim prečnikom pora i distribucijom pora) i bliskim vrednostima upijanja vode, a

značajno različitim koeficijentom kapilarnog upijanja vode, pokazuju i različito ponašanje u apsorpciji konsolidanata usled razlike u prirodi i veličini kanala/grla koji povezuju pore;

- strukturni parametar litotipa, kao odraz geneze stene, definiše količinu i brzinu (dinamiku kretanja) fluida – konsolidanta.

Stoga se ponašanje konsolidanata ne može tumačiti isključivo i samo jednim parametrom, niti oni imaju istu veličinu uticaja na apsorpciju.



Sl. 120. Poređenje apsorpcije vode i konsolidanata tokom 10 minuta kapilarnog upijanja (prva aplikacija u prvom ciklusu): a) *grainstone*; b) *algalni rudstone*

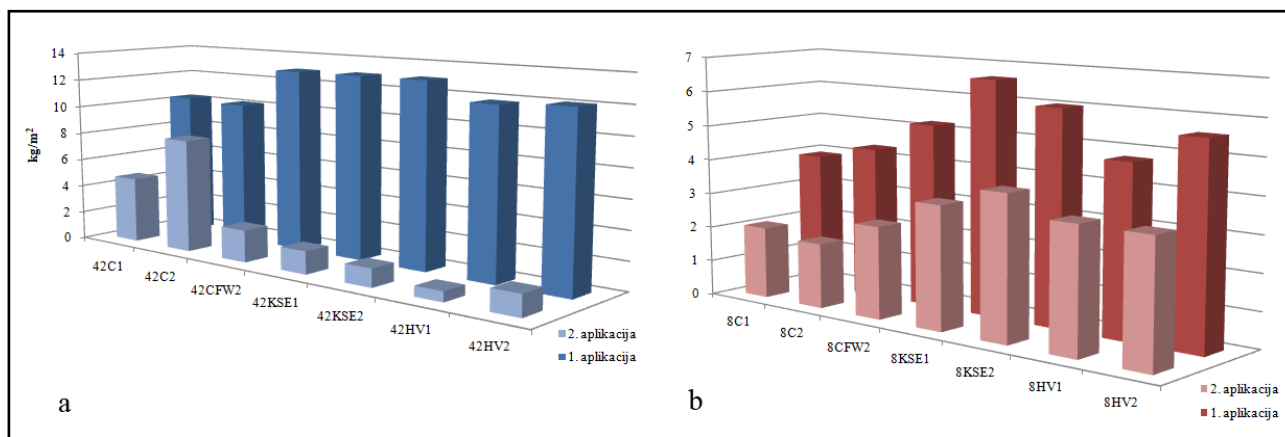
Način aplikacije ima značajan uticaj na količinu konsolidanta koja se unese u kamen, što se odražava na efektivnost. Na primer, u primeni konsolidanta *HV* kod strukturno sličnih *grainstone*, postignuta je lošija dubinska konsolidacija aplikacijom iz spreja, nego kada je ista količina konsolidanta nalivana na površinu (Mynck et al., 2014). Uticaj načina aplikacije je potvrđen i istraživanjem gde je razlika u količini apsorbovanog alkoksasilana rezultirala podjednakom efektivnosti u površinskoj zoni (do 7 mm), dok je sa većom količinom apsorbovanog konsolidanta postignuta bolja dubinska konsolidacija (Franzoni et al., 2014). Lošija penetracija aplikacijom iz spreja potvrđena je na istom litotipu i sa nano-krečom (Borsoi et al. 2017a). U aplikaciji nano-kreča, generalno se bolji rezultati po pitanju dubine prodiranja i deponovanja konsolidanta postižu višestrukom aplikacijom manje koncentrovane disperzije (Daniele and Taglieri, 2010), uz prilagođavanje vrste rastvarača i veličine nano-čestica pornoj strukturi supstrata (Borsoi et al., 2016a; 2017b), te kontrolu uslova očvršćavanja (López-Arce et al., 2010; 2011; Baglioni et al., 2014). Vodeni rastvor Ca-acetoacetata olakšava prodiranje konsolidanta, te smanjuje broj potrebnih aplikacija, međutim i sa ovim konsolidantom dubina penetracije zavisi od primenjene tehnike aplikacije (Ropert et al., 2017). Takođe, u procesu očvršćavanja, odnosno formiranja stabilnih polimorfni modifikacija CaCO_3 , ambijentalni uslovi igraju važnu ulogu kao i u primeni nano-kreča (Ropert et al., 2017).

Kada se posmatraju uslovi aplikacije sa pokrivenom ili otkrivenom površinom evaporacije rastvarača, ne može se izvesti jasan zaključak. Kod uzorka *grainstone*, pokriveni uzorci su apsorbovali više *C* i *HV*, ali manje *KSE* od nepokrivenih. Međutim, kod uzorka *algalnog rudstone* efekat je suprotan – pokriven uzorak je apsorbovao manje konsolidanta *C*, a više *KSE*, dok u apsorpciji *HV* gotovo da nema razlike. To ukazuje da prekrivanje površine između aplikacija nema bitan uticaj na sposobnost apsorpcije, već su razlike u količini apsorbovanih konsolidanata pre odraz mikrostrukturnih svojstava ispitivanih krečnjaka.

Iako različiti uslovi evaporacije rastvarača nisu imali uticaj na sposobnost apsorpcije konsolidanta, u aplikaciji nano-kreča pokrivanje površine evaporacije reguliše (usporava) već dokazan efekat povratne migracije konsolidanta tokom sušenja i omogućava ravnomerniju distribuciju deponovanog konsolidanta po dubini (Borsoi et al., 2015; 2016b). Efekat akumulacije konsolidanta u površinskoj zoni u uslovima slobodnog isparavanja konsolidanta, potvrđen je na *grainstone* sa nano-krečom kod kojeg rezultati kapilarnog upijanja vode i sile otpora pri bušenju ukazuju na formiranje površinski kompaktnije zone debljine oko 3 mm. Na *algalnom rudstone* nije potvrđen ovaj efekat, što je verovatno posledica njegove porne strukture. Pored toga, prekrivanjem vlažnom

barijerom postiže se povećanje relativne vlažnosti vazduha, čime se ubrzava karbonizacija. Poznato je da se u uslovima relativne vlažnosti vazduha od 75 %, potpuna karbonizacija nano-kreča postiže za 10 dana (Baglioni et al., 2014). Sa alkoksisilanima, efekat prekrivanja je suprotan – pokriveni uzorci se odlikuju jače konsolidovanom površinskom zonom, mada je akumulacija konsolidanta pri površini konstatovana u oba režima očvršćavanja.

Posmatrajući apsorbovane količine kroz aplikacije, druga se uvek karakteriše manjom količinom konsolidanta u odnosu na prvu, uz evidentan uticaj porne strukture na režim apsorpcije. *Grainstone* apsorbuje veću količinu konsolidanta u prvoj aplikaciji, dok je u drugoj učinak mali. Algalni *rudstone* i u drugoj aplikaciji apsorbuje značajnu količinu konsolidanta (Sl. 121), što je posledica sporije kapilarne apsorpcije ovog litotipa uzrokovane pornom strukturom, odnosno verovatno značajnijom zastupljenošću pora $> 100 \mu\text{m}$ (Borsoi et al., 2017a). Efekat opadanja apsorpcije ponavljanjem aplikacija, potvrđen je prethodnim ispitivanjima i kod alkoksisilana (Ferreira Pinto and Delgado Rodrigues, 2008) i kod nano-kreča (Costa and Delgado Rodrigues, 2012). Poređenjem apsorpcije različitih konsolidanata, uočljiva je sporija apsorpcija konsolidanta *C*, koja je svakako posledica viskoziteta disperzije i težeg kretanja nano-čestica $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kroz kamen. U odnosu na *C*, konsolidant *CFW*, kao vodeni rastvor, lakše migrira kroz pornu mrežu krečnjaka. Treća aplikacija ovog konsolidanta nije dala efekte, što ukazuje da se sa dve aplikacije u jednom ciklusu dostiže optimalna apsorpcija. Kod oba karbonatna konsolidanta, zbog njihove koncentracije aktivne materije, aplikacija je ponavljana u više ciklusa, a trend smanjenja apsorbovane količine se nastavlja (Sl. 122). Međutim, dok je sa konsolidantom *CFW* apsorbovana količina značajno manja već u drugom ciklusu, sa konsolidantom *C* se dobri efekti postižu sve do četvrtog ciklusa. Ovo ukazuje da je za postizanje efektivnosti nano-kreča potrebna višestruka aplikacija, kako bi se dostiglo zasićenje koje će rezultirati efektivnom količinom deponovane aktivne materije. Potrebno je napomenuti da tehnika nanošenja konsolidanta diktira broj aplikacija, čime se generalna ocena optimalnog protokola aplikacije mora razmatrati u širem okviru.

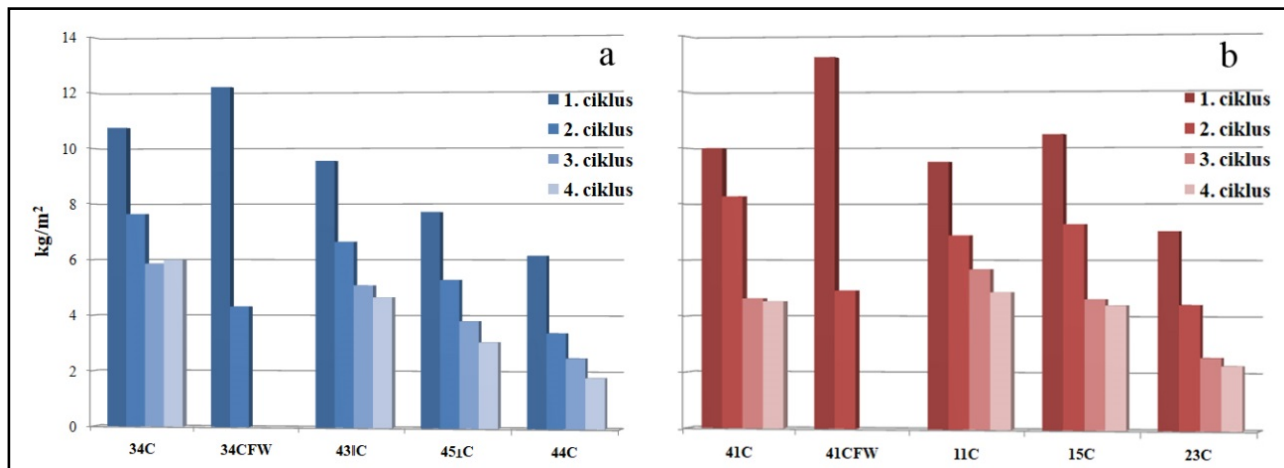


Sl. 121. Apсорpcija konsolidanata u dve aplikacije prvog ciklusa: a) *grainstone*; b) algalni *rudstone*

Kod alkoksisilana količina apsorpcije je uslovljena intrinzičnim faktorima kamena, ali i viskozitetom samih konsolidanata. *KSE* pokazuje lakšu prohodnost, pa time i veću apsorbovanu količinu u odnosu na *HV* (Sl. 121). Međutim, rezultati priraštaja *HV* konsolidanta idu u prilog njegovoj boljoj efektivnosti (Tabela 17). Nešto bolji priraštaj dobijen sa *HV* može biti vezan za njegovu bolju kompatibilnost sa supstratom. Istraživanja su pokazala da kalcit utiče na procese očvršćavanja alkoksisilana i stoga rezultira manjom deponovanom masom u odnosu na silikatni supstrat (Sena da Fonseca et al., 2018). Modifikacija konsolidanta *HV*, radi postizanja bolje kompatibilnosti sa supstratom, mogla je inicirati nešto veću deponovanu masu u ispitivanom *grainstone*.

Sa aspekta broja aplikacija, sasvim je sigurno da jedan ciklus sa dve aplikacije daje zadovoljavajući efekat kod primene alkoksisilana. Ovo je potvrđeno i rezultatima ranijih ispitivanja koja pokazuju da je doprinos ponavljanja više od dve aplikacije zanemarljiv (Santlage et al., 1990; Ferreira Pinto and Delgado Rodrigues, 2008; Vitry et al., 2011).

Kada se posmatra procentualno povećanje mase tretiranih uzoraka, ono prati priraštaj. Varijacija priraštaja korišćenih konsolidanata je u saglasnosti sa koncentracijom aktivne materije, te je priraštaj očekivano bolji kod alkoksasilana u odnosu na karbonatne konsolidante. Povećanje mase od oko 3 % primenom alkoksasilana, saglasno je rezultatima dobijenim konsolidacijom strukturno sličnog *grainstone* (Vitry et al., 2011). Višestrukom aplikacijom nano-kreča i Ca-acetoacetata, količina deponovane aktive materije se može povećati, što se pokazalo posebno efektivnim kod algalnog *rudstone*, saglasno njegovim strukturnim karakteristikama (Tabela 17).



Sl. 122. Apsorpcija konsolidanata C i CFW u ciklusima: a) *grainstone*; b) algalni *rudstone*

Efektivnost konsolidacije je dalje praćena veličinom promene fizičkih parametara. **Prividna zapreminska masa** oba litotipa kamena se može smatrati nepromenjenom, obzirom da su karbonatni konsolidanti inicirali zanemarljiv porast (do 1 %), dok alkoksasilani uzrokuju markantnije povećanje do maksimalno 4 %. Bez obzira na malu promenu zapreminskih masa, ona je rezultat deponovanja konsolidanata u porama kamena. Slabija koncentracija karbonatnih konsolidanata rezultirala je manjom količinom suvog ostatka, što se reflektuje malim do neznatnim povećanjem prividne zapreminske mase (López-Arce et al., 2010). Alkoksasilani se odlikuju većom koncentracijom aktivne materije, te količina amorfnе silicije značajnije utiče na promenu prividne zapreminske mase. Promena **stvarne zapreminske mase** je zanemarljiva sa karbonatnim konsolidantima. Smanjenje izazvano alkoksasilanima, posledica je deponovanja amorfnе silicije kod oba litotipa krečnjaka, što je konstatovano i u drugim ispitivanjima primene alkoksasilana na krečnjacima (Zornoza-Indart et al., 2016). Bez obzira na pomenute promene, ispitivani konsolidovani krečnjaci pripadaju kategoriji srednje teškog kamena, odnosno mekih krečnjaka gruboporozne teksture kao i njihovi netretirani ekvivalenti (Bilbija i Matović, 2009). Generalno posmatrano, veličina promene zapreminske mase nije parametar od značaja za ocenu efektivnosti konsolidacije krečnjaka, osim kao pokazatelj deponovanja suvog ostatka i njegove hemijske kompatibilnosti sa supstratom.

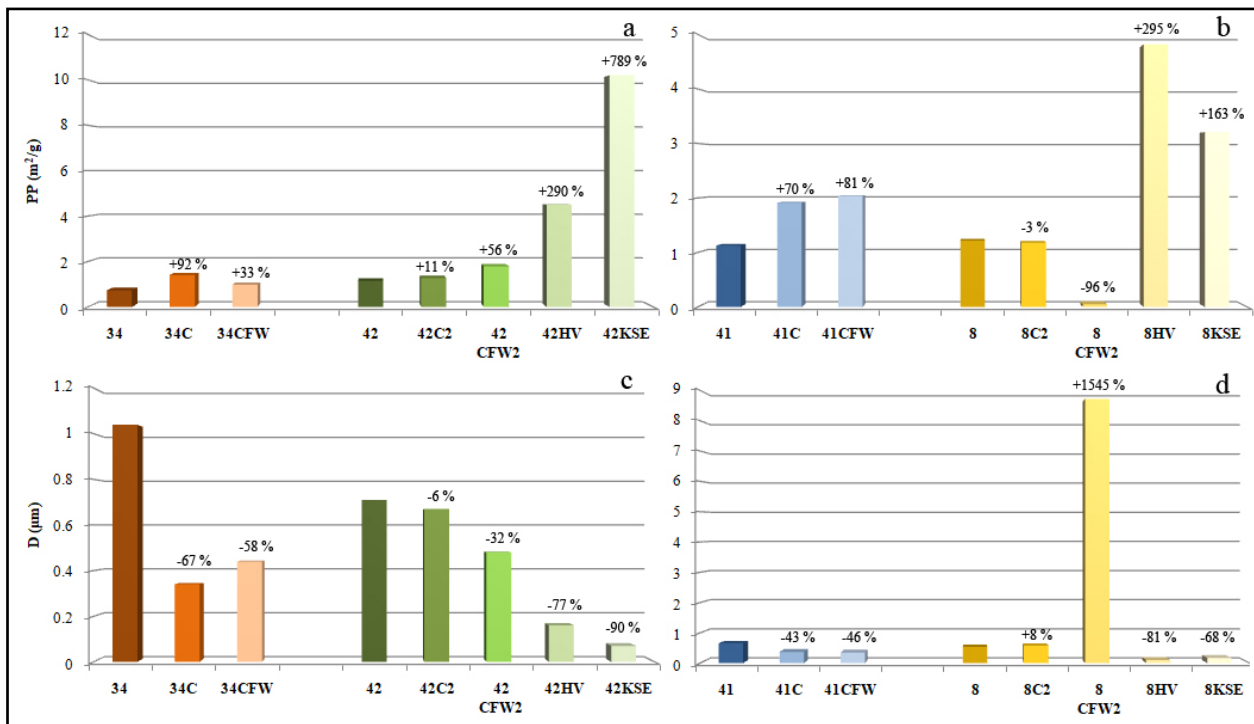
Poroznost i karakteristike porne strukture kamena predstavljaju veoma značajne parametre koji kontrolišu druga hidrofizička svojstva kamena, kao što su sposobnost absorpcije vode, permeabilnost, vremenska postojanost, pa time imaju i veliki značaj u oceni efektivnosti konsolidacije kamena. Podaci o obliku i veličini pora, njihovoj distribuciji i povezanosti, ukazuju na uticaj konsolidanata na pornu strukturu kamena, na buduće ponašanje konsolidovanog kamena i podložnost svim faktorima okruženja u kojem se kamen nalazi (Di Benedetto et al., 2015).

Na osnovu analize rezultata **ukupne poroznosti**, kao pokazatelja celokupnog pornog prostora (povezanih i izolovanih pora), može se oceniti da konsolidanti nisu značajno inicirali promenu ovog teksturnog i fizičkog svojstva ispitivanih krečnjaka, čime je i ostvaren jedan od zadatih ciljeva konsolidacije. Sa karbonatnim konsolidantima ukupna poroznost je minimalno smanjena, dok je sa alkoksasilanima registrovano smanjenje do 4 %. Prema srednjim vrednostima ukupne poroznosti, ispitivani konsolidovani krečnjaci su ostali u kategoriji ekstremno poroznog kamena (Bilbija i Matović, 2009).

Za razliku od ukupne poroznosti, svojstvo **otvorene poroznosti** je ključni parametar za ocenu efektivnosti konsolidacije. Kada se kamen tretira konsolidantnom, čak i kada je krajnji cilj da se ne menja porna struktura kamena u cilju očuvanja kompatibilnosti, efekat konsolidacije treba da rezultira izvesnim smanjenjem otvorene poroznosti do nivoa poroznosti „zdravog“ kamena (Maravelaki-Kalaitzaki et al., 2006; Delgado Rodrigues and Grossi, 2007; Zuenä et al., 2019). Rezultati ispitivanja parametara poroznosti pokazuju da svi konsolidanti imaju pozitivan efekat na oba litotipa ali u različitom intenzitetu i polju delovanja. Najmanje promene ukupne zapremine povezanih pora postignute su kod uzoraka konsolidovanih karbonatnim konsolidantima, a najveće „zatvaranje“ pora su inicirali alkoksisilani. Sumarno se procenjuje da delovanje karbonatnih konsolidanata izaziva očekivane minorne promene kod oba litotipa (Slížková and Frankeová, 2012; Pondelak et al., 2019), što potvrđuju dobijeni rezultati za uzorke gde preovlađuje populacija pora (10-100 µm). Kod algalnog *rudstone* sa preovlađujućim velikim kapilarama, konsolidant *CFW* inicira značajnije promene u otvorenoj poroznosti merenoj živinim porozimetrom (smanjenje od 10 %), dok je smanjenje otvorene poroznosti izmereno metodom imerzije i kod ovog uzorka minorno (1 %). Razlika u rezultatu je posledica promene porne strukture konsolidovane zone, tj. potpunog zatvaranje pora ispod 1 µm i smanjenja sadržaja velikih kapilara na račun povećanja pora > 10 µm, što reflektuju samo rezultati živine porozimetrije. Tretman alkoksisilanima inicirao je smanjenje otvorene poroznosti kod oba litotipa za 6-9 %. Gotovo isti efekti smanjenja otvorene poroznosti postignuti su kod strukturno sličnog *grainstone* (Franzoni et al., 2015), kao i kod laporovitog krečnjaka gde je konsolidacija rezultirala smanjenjem za 10 % (Karatasios et al., 2017).

Ispitivanja uticaja načina evaporacije i višestruke aplikacije konsolidanata su rezultirala samo indikativnim pokazateljima. Način evaporacije konsolidanta, ukazao je da otvorena površina evaporacije inicira veće smanjenje otvorene poroznosti, što je moguće objasniti već diskutovanom akumulacijom konsolidanta u površinskoj zoni kamena. Izuzetak je uzorak *grainstone* konsolidovan sa *HV*, gde je obrnut slučaj. Tretiranje krečnjaka različitim brojem ciklusa, ukazalo je da promena otvorene poroznosti ne zavisi isključivo od broja ponovljenih tretmana, već i od sposobnosti apsorpcije kamena, što potvrđuju koeficijenti kapilarne apsorpcije vode ispitivanih krečnjaka (Tabela 16). To ukazuje na važnost ispitivanja strukturnih svojstava kamena radi prilagođavanja protokola konsolidacije tretiranom litotipu (Ferierra Pinto and Delgado Rodrigues, 2014).

Procesi konsolidacije inicirali su, osim smanjenja otvorene poroznosti, i promenu **porne strukture kamena**. Pokazatelji porne strukture kao što su srednja veličina pora, kritični ili prečnik ulaznih pora i sveukupna distribucija veličine pora, izračunati na osnovu zapremine intrudovane Hg, omogućili su razumevanje uticaja konsolidanta na promenu unutrašnje strukture krečnjaka, čime je istovremeno i ocenjen efekat tretmana konsolidacije. Zajedno sa drugim hidrofizičkim svojstvima (upijanjem vode i kapilarnom apsorpcijom), ovi parametri definisali su buduću relaciju voda-kamen. Veličina efekata konsolidanata, izražena je varijabilnom promenom ukupne reaktive površine pora, kao posledicom promena srednjeg prečnika pora (Sl. 123). Prosečna vrednost srednjeg prečnika se menja u širokom opsegu. Alkoksisilani prouzrokuju smanjenje čak i do 90 %, što ukazuje da navedeni konsolidanti ispunjavaju porni prostor i pik pomeraju na stranu pora manjeg prečnika. Dok je veličina promena sa konsolidantom *HV* gotovo podjednaka kod oba litotipa, sa *KSE* je uočljiva značajna razlika u korist *grainstone* saglasno značajnijem povećanju populacije mikro i mezopora. Manje smanjenje je registrovano sa karbonatnim konsolidantima, mada intenzitet efekta zavisi od broja ciklusa konsolidacije (na primer kod *grainstone* jedna aplikacija nano-kreča inicira smanjenje za 6 %, dok četiri ciklusa iniciraju smanjenje od čak 67 %). Kod uzorka algalnog *rudstone* sa preovlađujućim velikim kapilarama, karbonatni konsolidanti uzrokuju povećanje srednjeg prečnika pora, koji je neznatno promenjen sa konsolidantom *C*, ali je čak 15 puta veći sa konsolidantom *CFW* (Sl. 123), jer je on inicirao zatvaranje svih pora <1 µm.



Sl. 123. Promene parametara porne strukture nakon konsolidacije: a) ukupna reaktivna površina pora uzoraka *grainstone*; b) ukupna reaktivna površina pora uzoraka algalnog *rudstone*; c) srednji prečnik pora uzoraka *grainstone*; d) srednji prečnik pora uzoraka algalnog *rudstone*

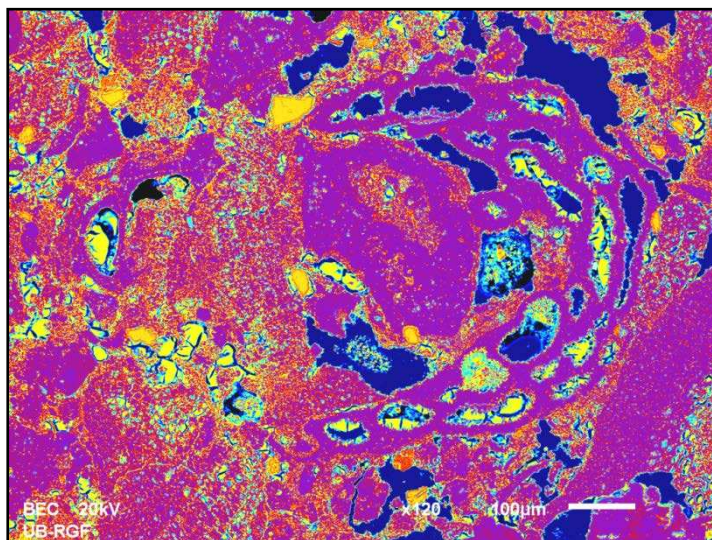
Značajne razlike u promeni kritičnog prečnika pora, koji kontroliše permeabilnost stene (Aligizaki, 2006), gotovo da i nema među konsolidantima. Kod *grainstone* svi konsolidanti iniciraju smanjenje prečnika maksimalno za 10 μm, dok je kod algalnog *rudstone* variranje u opsegu od +2 do -15 μm, međutim svi prečnici ostaju u klasi pora >10 μm, što ukazuje na nesmanjenu permeabilnost. Unošenje konsolidanta u pornu strukturu kamena iniciralo je i promene najvećeg prečnika pora koji omogućava nagli prodor fluida u kamen. Prosečna veličina ulaznog prečnika pora generalno je smanjena sa svim konsolidantima u opsegu 16-33 %, pri čemu je najveći pad zabeležen sa alkoksisilanima. Ovo potvrđuje da navedeni konsolidanti ispunjavaju krupne pore pomerajući prag na stranu pora manjeg prečnika. Pri konsolidaciji algalnog *rudstone* sa C u četiri ciklusa, zabeležen je značajno veći pad (za 55 %) od efekata postignutih alkoksisilanima gde smanjenje iznosi 22 %, što se može objasniti različitom pornom strukturom uzorka tretiranog sa C.

Svi konsolidanti su prouzrokovali promene u distribuciji veličine pora u odnosu na netretirane uzorke. Sa nano-krečom oba litotipa zadobijaju bimodalni karakter distribucije pora, dok alkoksisilani zadržavaju unimodalnu raspodelu. CFW varijabilno deluje na distribuciju pora – višestruko tretirani uzorci oba litotipa zadobijaju bimodalnu raspodelu pora. Raspored moda dominantnih klasa pora (pore i velike kapilare), bez obzira na karakter distribucije, ukazuje da je zadržana dobra povezanost porne mreže i omogućen visok stepen upijanja vode, obzirom na činjenicu da ne postoje frakcije „zarobljenih“ pora, koje bi značajno smanjile sposobnost kapilarnog upijanja (Bellanger, 1993).

Promena u zastupljenosti klasa veličine pora, registrovana je u različitom stepenu u zavisnosti od primenjenog konsolidanta. Svi konsolidanti iniciraju promenu distribucije veličine pora, sa izuzetkom velikih pora (100-1000 μm), čiji je sadržaj diskutabilan obzirom na granice detekcije uređaja. Kod krečnjaka sa preovlađujućom klasom pora 10-100 μm, zajednički efekat svih konsolidanata je smanjenje zapremine velikih pora (većih od 10 μm) na račun povećanja pora manjih od 10 μm. Kod krečnjaka gde preovlađuju velike kapilare je obratno, dolazi do njihovog smanjenja i povećanja pora prečnika 10-100 μm, što je posebno uočljivo sa karbonatnim konsolidantima (Sl. 84a). To se može objasniti pretpostavkom da se, osim u kapilarnim, karbonatni konsolidanti deponuju i u porama većim od 100 μm koje izlaze iz mernih granica MIP tehnike, na

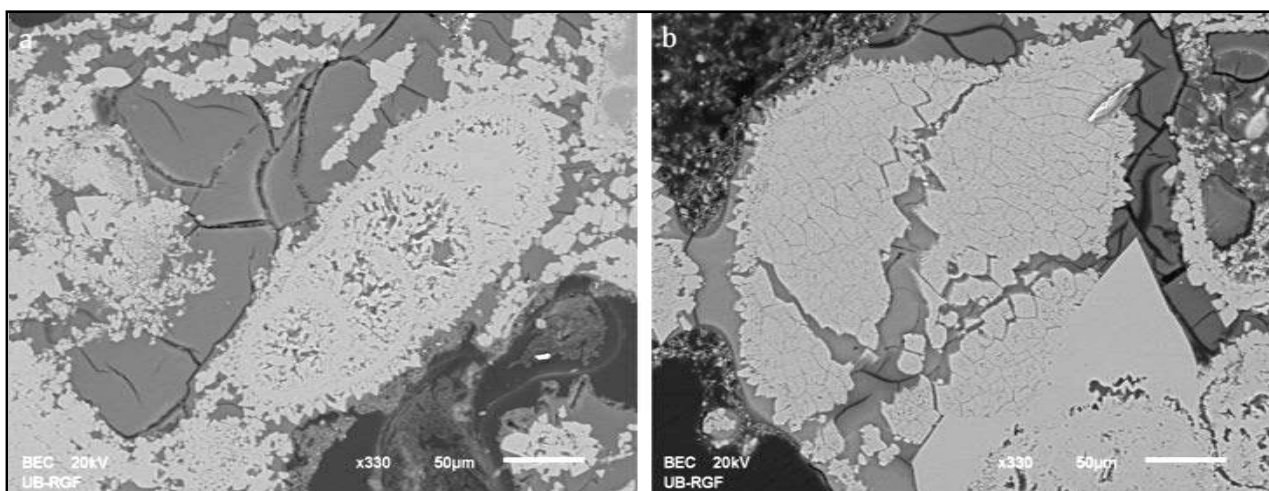
račun kojih se generišu pore 10-100 μm (Otero et al., 2018). Sa druge strane, srednji prečnik deponovanog silika-gela se uglavnom kreće u opsegu 10-50 μm , pa je pretpostavka da se alkoksisilani generalno deponuju u porama $<50 \mu\text{m}$ (Wendler et al., 1990; Wheeler, 2005; Ban et al., 2019). Ispitivanjem na elektronskom mikroskopu, konstatovano je deponovanje alkoksisilana i u većim porama, ali isključivo u površinskoj zoni uzoraka (Sl. 114 i 124).

Evaluacija distribucije pora pre i nakon konsolidacije oba litotipa ukazuje da se kompaktnost najizraženije postiže upotrebom alkoksisilana: ukupna otvorena poroznost, kritičan prečnik pora i ulazni prečnik pora su smanjeni, dok se zapremina pora iznad 0,05 μm smanjila na račun povećanja sadržaja srednjih i malih kapilara. Ovo je još jedna od potvrda efekta alkoksisilana, koja je dobijena tretiranjem strukturno istih krečnjaka (Pinter et al, 2008; Ban et al, 2019), kao i strukturno različitih – laporovitih krečnjaka (Karatasios et al. 2017). Promena je svakako posledica rasta Si-deponenta u makro porama kamena. Stvaranje novih pora u klasi $<0,01 \mu\text{m}$ se objašnjava već poznatom činjenicom formiranja mikropukotina u silika gelu tokom procesa polimerizacije konsolidanta



Sl. 124. Obojeni BSE snimak silika-gela u porama algalnog *rudstone* deponovanog primenom konsolidanta HV na dubini 1,5 mm od površine uzorka; pored silika-gela kog kojeg je došlo do stvaranja mikropukotina (žuto), uočavaju se i pore gde je silika-gel kompaktn (narandžasto)

(Scherer, 1992; Karatasios et al. 2017; Ban et al., 2019). Njihovo formiranje je rezultat različitog kapilarnog pritiska između rastvarača i gela koji se javlja unutar pora, uzrokujući neuniformne kontrakcije (Scherer, 1992). Heterogenost u distribuciji pora doprinosi intenzivnijem stvaranju pukotina s obzirom da su kapilarne sile zavisne od radijusa pora (Scherer, 1990; Brinker and Scherer, 1990; Sena da Fonseca et al., 2018). Kod *grainstone* se uočava izraženije povećanje tih klasa pora sa KSE, što bi moglo da ukaže da je skupljanje silika-gela sa ovim konsolidantom izraženije. Navedena pretpostavka se ne može potvrditi ispitivanjima na SEM-u, na prikazanim fotografijama jasno je vidljiv razvoj mikrosprlina kod oba konsolidanta (Sl. 125).



Sl. 125. BSE snimci ispucalosti silika-gela kod *grainstone*: a) uzorak konsolidovan sa KSE; b) uzorak konsolidovan sa HV

Kod algalnog *rudstone*, veličina promena u klasi pora $<0,01 \mu\text{m}$ sa KSE konsolidantom je dvostruko manja. Ispitivanjem na SEM-u, uočeno je prisustvo neispucalog silika-gela u porama, sa obe vrste

alkoksisilana (Sl. 124), ukazujući na značajan uticaj strukturnih karakteristika kamena na efektivnost konsolidanata bez obzira na hemijsku kompatibilnost sa supstratom (Ghaffari et al., 2012; Ban et al., 2019). Primenom alkoksisilana, postignut je očekivani efekat koji će inicirati povećanje kohezije zrna, povećanje čvrstoće i smanjenje permeabilnosti stene. Međutim, inicirane promene u pornoj strukturi favorizuju rast kristala rastvorljivih soli u velikim kapilarama, što se može negativno odraziti na vremensku trajnost krečnjaka (Graziani et al., 2015). Naime, međusobna dobra povezanost kapilarnih pora omogućava snabdevanje pora veličine 1-10 μm prezasićenim rastvorom soli iz srednjih i malih kapilara u kojima dolazi do kapilarne kondenzacije pri promenama RH vazduha, te rast kristala inicira fizičko raspadanje (Arnold and Zehnder, 1989; Benavente, 2011; Ondrašik and Kopecký, 2014; Ruffolo et al., 2014). Višestruko povećanje reaktivne površine pora, kao posledica otvaranja mikropora, može se smatrati potencijalnim rizikom po vremensku trajnost konsolidovanih krečnjaka. Naime, s povećanjem ukupne reaktivne površine pora raste izloženost površina agensima raspadanja, kao i mogućnost kapilarne kondenzacije, te se ovo svojstvo može uzeti kao indikator podložnosti kamena vremenskom raspadanju (Benavente et al., 2004; López-Arce et al., 2013).

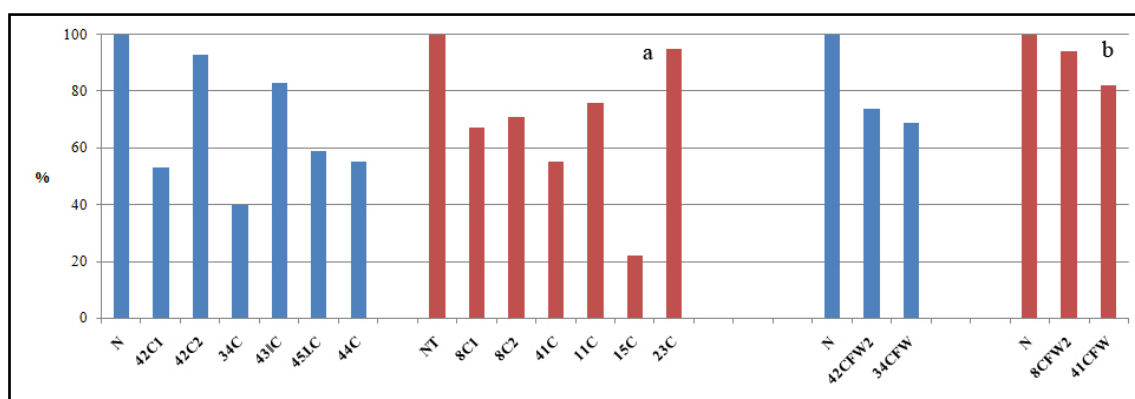
Karbonatni konsolidanti pokazuju drugu prirodu promena. Ovi konsolidanti gotovo da ne utiču na otvorenu poroznost, ali i oni efektivno deluju na promenu porne strukture. Ne utičući bitno na promenu sadržaja srednjih i malih kapilara, oni iniciraju promene u klasama pora većim od 0,05 μm , gde se generalno i deponuju, imajući u vidu da je prosečna veličina nano-čestica u opsegu 50-600 nm (Daniele et al., 2008). Najveća promena je registrovana u klasi pora 10-100 μm . Poznato je da se čestice nano-kreča deponuju po zidovima pora, smanjujući njihov prečnik (Otero et al., 2018; Ševčík et al., 2019), na šta ukazuju i promene porne strukture ispitivanih krečnjaka (Sl. 77a, 79a i 83a). Promene su manifestovane i u veličinama srednjeg, kritičnog i prečnika ulaznih pora, kao i ukupne intersticijske površine pora, ali smer promena zavisi od polazne prirode porne mreže (uslovljene dominantnom klasom pora). Veličina promene porne strukture je zavisna i od veličine i oblika polimorfa CaCO_3 koji nastaju u procesu karbonizacije nano-čestica $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gde RH tokom karbonizacije igra važnu ulogu (López-Arce et al., 2010; López-Arce et al., 2013). Aplikacijom u jednom ciklusu kod *grainstone*, stepen promena sa nano-krečom je približan efektu konsolidacije iz više ciklusa, dok su sa Ca-acetoacetatom u jednom ciklusu promene male, ali se veća efektivnost postiže ponavljanjem ciklusa. Kod algalnog *rudstone* izraženije su promene u pornoj strukturi sa Ca-acetoacetatom u odnosu na *grainstone*, neovisno o broju ciklusa, ali se u obzir mora uzeti priroda porne mreže uzorka konsolidovanog u jednom ciklusu (preovlađujuća populacija velikih kapilara). Kod ovog uzorka, konsolidant CFW zatvara sve pore manje od 1 μm i značajno smanjuje populaciju velikih kapilara na račun povećanja pora $>10 \mu\text{m}$, a razlog pojave ostaje otvoreno pitanje za detaljnije istraživanje.

Kretanje fluida kroz pornu strukturu ispitivanih krečnjaka determinisano je parametrima **upijanja vode pod atmosferskim pritiskom** koji definiše kretanje vode u zasićenom stanju i putem merenja sposobnosti **kapilarnog upijanja vode** kao odraz kretanja fluida u nezasićenom stanju (Benavente, 2015). Deponovanje konsolidanta u porama, u manjoj ili većoj meri, utiče na hidrična svojstva kamena. Laboratorijsko određivanje upijanja vode totalnom imerzijom pod atmosferskim pritiskom je dobar kvantitativni pokazatelj maksimalnog stepena zasićenja koje se postiže u prirodnim uslovima, a nastaje kao rezultat uzajamnog delovanja kiše i kapilarno upijene vode (Mamillian, 1984). Efekti konsolidacije registrovani u promeni otvorene poroznosti odražavaju se, iako manje izraženo, i na upijanje vode tretiranih krečnjaka. Tretman konsolidantima na karbonatnoj bazi imao je zanemarljiv uticaj na promenu upijanja vode tretiranih uzoraka (do maksimalno 1 %), dok su alkoksisilani imali приметniji uticaj manifestovan smanjenjem 2-3 %.

Kada se posmatraju promene vrednosti koeficijenta kapilarnog upijanja vode konsolidovanih uzoraka, uočava se izvesno usporavanje sorpcije sa nano-krečom u odnosu na netretirane uzorke, posebno kod uzoraka koji su tretirani iz više ciklusa (Sl. 126a). Konsolidacija u uslovima otkrivene površine evaporacije je inicirala duži interval dostizanja stacionarnog režima upijanja kod uzorka *grainstone*, što nije registrovano kod algalnog *rudstone*. Ovo se može objasniti prirodom porne

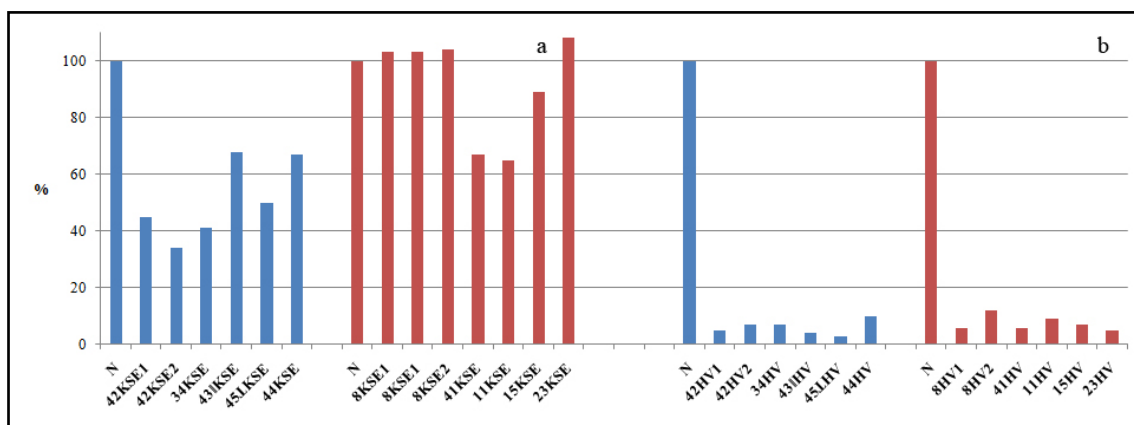
strukture, tj. različitom difuzijom konsolidanta kod ispitivanih litotipova. Sadržaj i odnos veličina kapilarnih pora kod *grainstone* mogao je da uslovi bržu povratnu migraciju konsolidanta i njegovu akumulaciju u površinskoj zoni (Borsoi et al., 2016a; 2017a). Iako su uzorci tretirani nano-krečom iz više ciklusa konsolidovani u režimu pokrivena površine evaporacije, usporavanje kapilarne sorpcije je konstatovano kod oba varijeteta krečnjaka, što je posledica veće količine deponovanog konsolidanta. Bez obzira na režim deponovanja konsolidanta, nakon 24 h, količina apsorbovane vode se gotovo izjednačava sa netretiranim krečnjacima (maksimalno smanjenje do 10 %). Male, do zanemarljive, promene kapilarne sorpcije su karakteristične za ovu vrstu konsolidanta (Costa and Delgado Rodrigues, 2012). Slično smanjenje koeficijenta kapilarnog upijanja (8-17 %) dobijeno je ispitivanjem krečnjaka tretirnog istom vrstom konsolidanta (Al Omary et al., 2018). Sa Ca-acetoacetatom efektivnost je veća kod *grainstone*, dok je kod algalnog *rudstone* efektivnost zanemarljiva u jednom ciklusu aplikacije, uz izraženiji efekat ponavljanja tretmana (Sl. 126b). Nakon 24 h količina apsorbovane vode se, i sa ovim konsolidantom, gotovo izjednačava sa netretiranim uzorcima. Kod uzoraka *grainstone*, nakon dostizanja stacionarnog režima upijanja, u poslednjem intervalu vremena, kriva kapilarnog upijanja se lomi naviše (Sl. 86 i 87a). S obzirom da stacionarni režim upijanja odgovara procesu ispunjavanja pora u kojima je ostao zarobljen vazduh (Beck et al., 2003), porast u poslednjem intervalu može da ukaže na proces ispunjavanja velikih pora. Kod algalnog *rudstone*, povijanje krive je manjeg intenziteta, a javlja se i na nekonsolidovanim uzorcima, pa se stoga ne može pripisati samo uticaju konsolidacije, već je kod ovog litotipa to posledica strukturnih karakteristika, odnosno izražene makroporoznosti (Zornoza-Indart et al., 2016) (Sl. 88).

Sa konsolidantom *KSE*, brzina sorpcije se nije bitno izmenila, međutim količina apsorbovane vode je značajno niža, čak i nakon 24 h, što je svakako posledica zatvaranja pora i velikih kapilara na račun povećanja sadržaja srednjih i malih kapilara u površinskoj zoni tretiranih krečnjaka. Koeficijent kapilarnog upijanja je značajno smanjen kod *grainstone* (oko 50 %) dok je kod algalnog *rudstone* efekat dvostruko manji (Sl. 127a), za razliku od ujednačenog smanjenja apsorbovane vode tokom 24 h kod oba litotipa. Neznatno povećanje koeficijenta kapilarnog upijanja vode kod uzoraka algalnog *rudstone* sa preovlađujućim velikim kapilarama, može se dovesti u vezu sa izvesnim povećanjem sadržaja tih pora nakon konsolidacije sa *KSE*, čime je značajno smanjeno vreme dostizanja stacionarnog režima upijanja vode (Tabela 16). Deo ispitivanih uzoraka oba litotipa nije dostigao maksimalno zasićenje tokom 24 h (Sl. 87-88 i 90-91). Sličan efekat konstatovan je i pri istraživanjima vršenim na poroznim bioklastičnim krečnjacima, ali u dužem vremenskom intervalu kapilarnog upijanja, gde su rezultati pokazali da 24 h nije dovoljno vreme za dostizanje maksimalnog zasićenja, tj. za potpuno ispunjavanje velikih pora (Ferierra Pinto and Delgado Rodrigues, 2014; Zornoza-Indart et al., 2016). Inicijalna brza sorpcija je posledica ispunjavanja novogenerisanih mikro i mezopora koje su jasno vidljive na elektronskom mikroskopu, zatim se sorpcija usporava usled delimične ispunjenosti velikih kapilara konsolidantom u zoni kamena u koju je prodro konsolidant, dok nastavak apsorpcije nakon intervala od 8 h ukazuje na ispunjavanje pora u delu kamena do kojeg konsolidant nije prodro.



Sl. 126. Promena koeficijenta kapilarnog upijanja vode kod uzoraka tretiranih karbonatnim konsolidantima u odnosu na netretirane uzorke (N): a) konsolidant C; b) konsolidant CFW

Tretman konsolidantom *HV* u potpunosti menja dinamiku kapilarnog upijanja vode, što se odražava odsustvom jasno definisanih zona kapilarnog upijanja i nedostizanja stanja zasićenja nakon 24 h. S obzirom da je ispitivanje ovog fizičkog svojstva vršeno nakon godinu dana, kada se pretpostavlja da je proces polimerizacije konsolidanta završen, efekat se ne može pripisati privremenoj hidrofobnosti koja je svojstvo konsolidanata na bazi alkoksasilana diskutovano od strane mnogih autora (Wheeler, 2005; Scherer and Wheeler 2009; Graziani et al., 2015). Štaviše, SEM-om je potvrđeno prisustvo pukotina u silika-gelu, što ukazuje na završen proces polimerizacije. Kod obe vrste krečnjaka, koeficijent kapilarnog upijanja vode je smanjen za oko 94 % (Sl. 127b), dok je količina vode apsorbovana nakon 24 h manja za 58 % kod *grainstone* i za 67 % kod algalnog *rudstone*. Merenjem otvorene poroznosti metodom imerzije laporovitog krečnjaka tretiranog nemodifikovanim akloksisilanom i konsolidantom *HV* (isti konsolidant kao i u ovom radu), dobijeni su slični rezultati na uzorcima koji su ispitivani nakon četiri nedelje i 10 meseci od tretmana: poređenjem rezultata otvorene poroznosti metodom imerzije i MIP tehnikom, kao i merenjem kontaktnog ugla, Karatasios i saradnici su dokazali da se inicijalni hidrofobni efekat kod oba konsolidanta vremenom gubi, ali smanjenje koeficijenta kapilarnog upijanja vode sa nemodifikovanim alkoksisilanom iznosi 28 %, a sa *HV* je 93 % (Karatasios et al. 2017). Autori su se ograničili na tumačenje inicijalnog hidrofobnog efekta, dok krajnju razliku u koeficijentu kapilarnog upijanja vode između konsolidanata nisu diskutovali. Iako konsolidant ne čini površinu potpuno hidrofobnom, on značajno produžava vreme kapilarne apsorpcije kod oba varijeteta krečnjaka. Ovaj efekat izostaje u primeni *KSE*, bez obzira što oba konsolidanta izazivaju slične promene u pornoj strukturi ispitivanih krečnjaka i što nema značajne razlike u morfološkom izgledu deponovanih silika-gelova i njihovoj vezi sa supstratom. Razlog ove pojave može biti hemijska modifikacija konsolidanta *HV*, kao i debljina konsolidovane zone, međutim za njeno potpuno razumevanje, neophodna su detaljnija ispitivanja.



Sl. 127. Promena koeficijenta kapilarnog upijanja vode kod uzoraka tretiranih alkoksisilanima u odnosu na netretirane uzorke (N): a) konsolidant *KSE*; b) konsolidant *HV*

Izražena promena u režimu kapilarnog upijanja vode može se pozitivno odraziti na vremensku trajnost krečnjaka samo u situacijama apsorpcije atmosfere vode preko konsolidovanih površina. Naime, izmenjena dinamika kapilarnog upijanja rezultira produženim vremenom apsorpcije, ali posledično i desorpcije vode konsolidovane zone, što uzrokuje duže zadržavanje vode u dubljim zonama kamena i može da inicira procese raspadanja na prelasku između njih (Zornoza-Indart et al., 2016). U slučaju kapilarnog penjanja vlage iz tla ili infiltracije iz drugih izvora, kao što je slučaj na Mračnoj kapiji, izmena režima kapilarnog upijanja vode u površinskoj zoni se može negativno odraziti na vremensku trajnost konsolidovanih krečnjaka. Stoga se za obe vrste akloksisilana procenjuje da postoji rizik od nekompatibilnosti sa supstratom kada je u pitanju kretanje vode kod oba litotipa (Delgado Rodrigues and Grossi, 2007).

Pokrivanje površine evaporacije ne utiče na kapilarno upijanje vode kod uzoraka tretiranih sa *KSE*, ali voda ima nešto bolju prohodnost kod prekrivenih uzoraka konsolidovanih sa *HV*. Teksturna heterogenost *grainstone* se ne odražava bitno na kapilarno upijanje vode upravno i paralelno

slojevitosti konsolidovanih uzoraka, osim sa nano-krečom apliciranim upravno na slojevitost, gde je evidentno da akumulacija nano-čestica utiče na usporavanje režima kapilarne apsorpcije (Sl. 88d). Efekat može da bude posledica neravnomernog deponovanja u zoni prelaska iz krupnozrnijeg u sitnozrniji sloj.

Iako ispitivani uzorci pre konsolidacije pokazuju različit *intenzitet površinske dekohezije mineralnih zrna*, deponovanje konsolidanta u pornoj strukturi dalo je pozitivan efekat za sva četiri konsolidanta na oba litotipa krečnjaka. Bez obzira na inicijalni stepen dekohezije, aplikacijom nano-kreča došlo je do značajne stabilizacije zrnaste dezintegracije – masa dekoherentnog materijala nakon konsolidacije u proseku je manja za 76 % kod *grainstone* i za 83 % kod algalnog *rudstone*. Rezultati su saglasni rezultatima dobijenim aplikacijom nano-kreča kod krečnjaka gde je dekohezija smanjena u opsegu 85-93 % (Daniele and Taglieri, 2012), kao i na uzorcima krečnog maltera, gde je dekohezija smanjena za oko 90 % (Otero et al., 2018). Višestruka aplikacija nije se pokazala efektivnijom u odnosu na samo jednu aplikaciju konsolidanta. Efekat režima sušenja ne može se pouzdano oceniti obzirom da kod algalnog *rudstone* nije ispoljena razlika, dok je kod *grainstone* bolji rezultat, ostvaren u pokrivenom režimu, posledica veće inicijalne dekohezije uzorka. Konsolidant *CFW* ima još bolji učinak od nano-kreča, prosečno smanjenje dekoherentnog materijala je iznad 90 %. Aplikacija konsolidanta u dva ciklusa je dala izuzetno dobre rezultate (smanjenje dekoherentnog materijala za 98 % kod oba litotipa). Alkoxisilanima je postignuta potpuna kompakcija površine, tako da nakon konsolidacije, nije registrovano odvajanje materijala. Gubitak mase u pojedinim sekvencama kod algalnog *rudstone* je posledica odvajanja krupnijeg alohema i pre je uzrokovana odlamanjem fragmenta pod pritiskom tokom vršenja eksperimenta, nego što je u pitanju prirodan proces raspadanja.

Merenje *otpornosti pri bušenju* omogućilo je determinisanje dubine deponovanja konsolidanata i nivoa promene otpornosti konsolidovane zone kamena. Efekat konsolidacije je na ovaj način posebno dobro mogao da bude ispraćen kod *grainstone* jer teksturna homogenost većine uzoraka rezultira relativno ujednačenom otpornošću po celoj dubini merenja, što je olakšalo identifikaciju promena uzrokovanih deponovanjem konsolidanata.

Konsolidacija *grainstone* nano-krečom u jednom ciklusu nije uticala na promenu otpornosti krečnjaka po dubini profila. Razlike u srednjim vrednostima ukupno izmerene sile tretiranih i netretiranih uzoraka su male. Uočena pojava da je srednja vrednost tretiranih uzoraka neznatno manja od netretiranih ne može se pripisati efektu konsolidanta, već je posledica mikroheterogene prirode samih krečnjaka. U režimu pokrivenosti površine evaporacije rastvarača vlažnom pulpom, ne može se konstatovati maksimalna dubina deponovanja konsolidanta, jer rezultati merenja sile otpora nisu pokazali značajne razlike u odnosu na netretiran uzorak. Može se pretpostaviti da je barijera uticala na ravnomerniju distribuciju i deponovanje nano-kreča po dubini. Razlika je, međutim, evidentna kada je površina otkrivena i omogućeno brže isparavanje rastvarača, što rezultira stvaranjem čvršće površinske zone. Efekat konsolidacije uočeno je u površinskoj zoni degradiranog kamena do maksimalne dubine od 3 mm, sa dvostrukim povećanjem sile u toj zoni. Aplikacija konsolidanta iz više ciklusa uticala je na učvršćenje površinske zone do maksimalne dubine od 5 mm sa varijabilnim povećanjem sile za 20-65 %. Sa izuzetkom uzorka 44, kod kojeg se pik očitava na samoj površini kamena, prekrivanje površine vlažnom barijerom, iniciralo je pomeranje fronta deponovanja konsolidanta ka zoni 1,5-4 mm. Ponavljanje ciklusa konsolidacije je definitivno uticalo na akumulaciju nano-kreča u određenoj zoni, iako je front pomeren sa površine. Ove rezultate potkrepljuju i ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom, gde je linijskim ispitivanjem konstatovana značajna akumulacija konsolidanta na dubini od 2 mm (uzorak 34C). Efekat formiranja površinski čvršće zone višestrukom aplikacijom nano-kreča je konstatovan i u istraživanju gde je merenjem brzine prostiranja UZ talasa u segmentima po dubini, zabeleženo dvostruko do šestostruko povećanje izmerenih vrednosti u prvih 10 mm (Slížková and Frankeová, 2012). S obzirom na pozitivan rezultat dobijen pokrivanjem uzoraka vlažnom pulpom i efekat pomeranja fronta deponovanja prekrivanjem vlažnim platnom, postavlja se pitanje da li bi se boljim

kontaktom vlažne barijere sa površinom kamena postigla ravnomernija distribucija konsolidanta po dubini i nakon višestruke konsolidacije.

Efekat pokrivanja površine evaporacije potvrđen je i pri tretmanu sa *CFW*, gde konsolidacija u jednom ciklusu takođe ukazuje na ravnomernu distribuciju konsolidanta bez uticaja na promenu sile otpora. Aplikacija iz dva ciklusa dala je efekat koji se manifestuje 75 % čvršćom površinskom zonom u prva 3 mm i blagim povećanjem sile otpora do 20. mm, s tim što stepen te promene u dubljjoj zoni ne mora nužno biti posledica konsolidacije. Ispitivanjem na SEM-u, akumulacija konsolidanta u porama je jasno uočljiva do 6. mm. Pokrivenost površine PE folijom nije sprečila formiranje pika u površinskoj zoni. Rezultati su saglasni ispitivanjima vršenim na malterima i fresko-malterima, sa istom vrstom konsolidanta, gde je zabeleženo umereno, ali kontinuirano povećanje čvrstoća tretiranih supstrata 8-10 mm u dubinu (Škrlep et al., 2014; Pondelak et al., 2017; Pondelak et al., 2019).

Konsolidacijom alkoksisilanim postignut je očekivano veći stepen učvršćenja krečnjaka u odnosu na primenu karbonatnih konsolidanata, što se može pripisati, kako većoj koncentraciji aktivne materije, tako i prirodi konsolidanta – deponovana amorfn silicija ima veću čvrstoću od CaCO_3 (Mynck et al., 2014). Pokrivenost površine evaporacije nije dala očekivan efekat sprečavanja formiranja čvršće površinske zone. Naprotiv, sa konsolidantom *KSE* površinska čvrstoća u uslovima pokrivenosti je veća. Sa *KSE*, formirana je četverostruko do šestostruko čvršća zona do dubine od 3 mm, dok je otpornost krečnjaka po dubini profila povećana za 63-80 % u oba režima sušenja. Površinski čvršća zona javlja se i sa konsolidantom *HV*, mada je on inicirao manji stepen učvršćenja ali i dalje visoko značajan (trostruki), uz ravnomerniju distribuciju do dubine od 8 mm. Iako je povećanje otpornosti u površinskoj zoni podjednako u oba režima sušenja, dijagram raspodele sile otpora ukazuje da uslovi pokrivenosti utiču na raspodelu konsolidanta *HV* u pornom sistemu uzorka. To omogućava postizanje dvostruko veće čvrstoće po čitavoj dubini i potvrđuje da se može ostvariti dobra dubinska konsolidacija. Ispitivanjem na SEM-u konstatovano je deponovanje konsolidanta *HV* u svih 40 mm. Manja razlika u čvrstoćama i ravnomernija distribucija sile od površinske zone ka dubljim delovima, smanjuje verovatnoću nastanka oštećenja na prelasku između dve zone, što predstavlja rizik posebno kod varijeteta krečnjaka male čvrstoće (Delgado Rodrigues and Costa, 1996; Sena da Fonseca et al. 2020).

Izražena strukturna heterogenost algalnog *rudstone* otežava interpretaciju rezultata čak i nakon njihovog ujednačavanja radi eliminacije uticaja tvrđeg alohema. Kada se posmatraju dubina deponovanja konsolidanata i stepen učvršćenja ovog litotipa, dobijeni rezultati se moraju uzeti sa rezervom i to samo kao generalni pokazatelji različite efektivnosti konsolidanata. Nakon tretmana nano-krečom u jednom ciklusu, ne može se uočiti razlika u efektivnosti postupka konsolidacije u uslovima otvorenosti ili pokrivenosti površine, što je potvrđeno i rezultatima kapilarnog upijanja vode. Rezultati indiciraju učvršćenje nano-krečom u zoni do 20 mm, međutim ispitivanjem na SEM-u potvrđeno je prisustvo konsolidanta samo do dubine od 5 mm. Varijabilnost rezultata po segmenatima uzorka tretiranog sa *CFW* onemogućava njihovu interpretaciju. Višestrukom konsolidacijom nano-krečom potvrđuje se pomeranje fronta akumulacije konsolidanta. Efekti primene konsolidanta *KSE* i *HV* koji su registrovani kod *grainstone* uzoraka, potvrđeni su i kod algalnog *rudstone*.

Rezultati merenja *brzine ultrazvučnih talasa* i *modula elastičnosti* još jedan su od pokazatelja efektivnosti konsolidanata. Ovi parametri zavise od poroznosti kamena i elastičnosti mineralnih faza (Martinho et al., 2017; Bogas et al., 2013). Niže vrednosti brzine longitudinalnih talasa, registrovane kod *grainstone* u odnosu na algalni *rudstone*, saglasne su rezultatima srednje vrednosti otvorene poroznosti dobijene imerzionom metodom za navedene strukturne grupe krečnjaka. Veličina razlike je kompatibilna razlici otvorene poroznosti konkretnih uzoraka na kojima je merena brzina ultrazvučnih talasa. Nakon tretmana, efekat konsolidanata se reflektovao na promenu poroznosti što je indukovano deponovanjem konsolidanata. Dok je efekat konsolidanata *CFW* ocenjen kao slab u slučaju *grainstone*, do beznačajan kod algalnog *rudstone*, efekat konsolidanta *C*

je registrovan jače kod *grainstone* u odnosu na algalni *rudstone*. Potrebno je napomenuti da je ispitivanje vršeno samo na uzorcima konsolidovanim u jednom ciklusu. U drugim ispitivanjima primene nano-kreča na krečnjacima, takođe je zabeleženo relativno malo i varijabilno povećanje brzine ultrazvučnih talasa: za 5 % (Slížková and Frankeová, 2012); 2-15 % zavisno od načina aplikacije konsolidanta i stanja degradiranosti krečnjaka (Zornoza-Indart et al, 2012); 2,5-18 % zavisno od RH očvršćavanja, sa boljim rezultatom postignutim u uslovima vlažne sredine i sa tendencijom smanjenja tokom vremena (López-Arce et al. 2013). U aplikaciji konsolidanta *CFW* na freskama, postignuti su značajno bolji rezultati – povećanje za 125 % tri meseca nakon aplikacije, što se može pripisati, kako koncentrovanijem rastvoru (56 g/l), tako i prirodi samog supstrata (u istom istraživanju efekat nano-kreča u dve različite koncentracije iznosio je +40 % i +10 %) (Pondelak et al., 2017). Skoro dvostruko jači efekat postiže se konsolidantima na bazi alkoxisilana. Slične vrednosti u povećanju modula elastičnosti, dobijene su istraživanjima primene alkoxisilana na strukturno sličnim krečnjacima (Graziani et al., 2015; Ban et al., 2019). Uticaj strukture kamena na efektivnost *KSE* nije registrovan, dok je sa konsolidantom *HV* ostvaren dvostruko jači efekat kod *grainstone* u odnosu na algalni *rudstone*.

Metoda ispitivanja ***jednoaksijalne čvrstoće na pritisak*** onemogućava diferencijaciju između konsolidovane i nekonsolidovane zone ispitivanih uzoraka – dobijeni rezultati predstavljaju međuvrednost između čvrstoće zone u koju je prodro konsolidant i netretirane zone, pa se mogu uzeti samo kao okvirni pokazatelji stvarnog učvršćenja postignutog konsolidacijom (Delgado Rodrigues et al., 2002). U ovom istraživanju, ispitivanje čvrstoće na pritisak, kao i ispitivanje V_p i E_{dyn} , uzeti su kao dopunske metode za potvrdu rezultata merenja otpora pri bušenju. Naime, ispitivanjem korelacije između standardnih i nestandardnih metoda ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava kamena, ustanovljena je jaka korelacija između čvrstoće na pritisak i otpora pri bušenju (Theodoridou et al., 2012). Kada se izuzmu nedoslednosti usled ispitivanja na manjem broju opitnih tela nego što je propisano standardom i verovatnoća greške usled nepreciznosti metode kod niskih čvrstoća, rezultati ispitivanja generalno ukazuju na povećanje čvrstoće nakon tretmana svim konsolidantima kod oba litotipa, a procentualni priraštaj čvrstoće očekivano ide u korist alkoxisilana.

Iako nema uticaj na vremensku trajnost tretiranog kamena, ocena ***stepena promene boje*** nakon konsolidacije je od značaja jer konzervacija-restauracija ne bi trebalo da naruši ni jedan aspekt kulturnog dobra koji je vezan za njegove vrednosti. Estetski, odnosno vizuelni aspekt je stoga veoma važan parametar, te konsolidacija kao konzervatorska intervencija ne bi smela da utiče na promenu izgleda kamena u pogledu boje i teksture (Searls and Wessel, 1995; Price, 2006). Promena boje koja nije vidljiva golim okom, definisana je parametrom ΔE^* manjim od 1. Međutim, s obzirom da promena boje zavisi od svetline boje kao i od njenog tona, kod neutralnih boja greška u merenju može biti velika, pa i tolerancija u vrednosti ΔE može biti veća (Mokrzycki and Tatol, 2011). Neželjeni efekti u pogledu promene boje nakon konsolidacije zavise od vrste konsolidanta. U primeni nano-kreča se mogu manifestovati formiranjem beličaste skrame na površini kamena (D'Armada and Hirst, 2012), alkoxisilani najčešće uzrokuju potamnjanje tretirane površine (Zornoza-Indart et al., 2016), dok promena boje sa Ca-acetoacetatom može ići u oba pravca zavisno od inicijalne boje supstrata (Pondelak et al., 2017). Intenzitet promene boje se može umanjiti uklanjanjem viška konsolidanta s površine nakon aplikacije ili naknadnim čišćenjem. Pored toga, primećeno je da se efekat promene boje vremenom umanjuje (López-Arce et al., 2013; Otero et al., 2018).

Kod *grainstone*, oba karbonatna konsolidanta su inicirala promenu boje u granicama $\Delta E^* < 3$, te se mogu smatrati kompatibilnim sa supstratom prema kriterijumu promene boje tretirane površine (Delgado Rodrigues and Grossi, 2007). Promena boje algalnog *rudstone* nakon konsolidacije nano-krečom ostaje u prihvatljivim granicama, što je saglasno rezultatima drugih istraživanja (Slížková and Frankeová, 2012). Međutim, tretman Ca-acetoacetatom kod ovog litotipa uzrokuje izvesno potamnjanje površine ($\Delta L^* -2,43$), što inicira promenu boje ΔE^* u rang 3-5. Ovo potvrđuje

ranije primećenu tendenciju konsolidanta da varijabilno utiče na promenu boje supstrata (Pondelak et al., 2017), što ukazuje da kod svetlog litotipa postoji srednji rizik od nekompatibilnosti konsolidanta sa supstratom po pitanju promene boje. Blago tamnjenje i zadobijanje tona koji naginje ka žutoj boji, mada u granicama prihvatljivosti, konstatovano je i u primeni *CFW* na malterima (Pondelak et al., 2019). Alkoksasilani su inicirali intenzivniju promenu boje u smislu već poznatog efekta potamnjenja tretirane površine. Sa konsolidantom *KSE*, rizik od promene boje se ocenjuje kao srednji kod oba varijeteta krečnjaka. Sa konsolidantom *HV* promena boje je izraženija. Kod *grainstone* se rizik od nekompatibilnosti može oceniti kao srednji, jer samo jedan uzorak prelazi graničnu vrednost od 5. Kod algalnog *rudstone*, tri od šest uzoraka karakteriše se promenom boje je većom od 5, te se može smatrati da postoji značajan rizik da će konsolidant *HV* vidljivo izmeniti boju tretirane površine ovog litotipa.

Ocena promene boje se mora razmatrati vezano za uticaj koji ima na estetsku vrednost spomenika kulture, odnosno na to koliko remeti i narušava njegovu percepciju. Na kapijama Beogradske tvrđave, hromatska varijabilnost ugrađenih litotipova, promena boje uzrokovana procesima raspadanja, kao i razmera samih objekata, dopuštaju veći raspon promene boje tretiranih krečnjaka, pa se stoga stepen promene boje pri tretmanu sa svim ispitivanim konsolidantima može oceniti kao beznačajan sa aspekta estetske percepcije spomenika kulture.

Efektivnost tretmana konsolidacije u odnosu na litotip, ne može se posmatrati izdvojeno iz konteksta, kroz isključivo laboratorijska ispitivanja, jer postoji uzročno-posledična veza između efekata konsolidanata na fizičko-mehanička svojstva tretiranog litotipa i ekstrinzičnih faktora rizika u okruženju objekta, koja utiču na krajnji ishod tretmana. Stoga se mora napomenuti da je za održivost tretmana konsolidacije bilo kojim konsolidantom, odnosno sprečavanje ili usporavanje pojave novih oštećenja na objektu, neophodno eliminisati ili u najvećoj meri ublažiti glavni uzrok raspadanja, što je u slučaju Mračne kapije voda koja se sliva iz bedema. Nastavak degradacionih procesa i nakon konzervacije-restauracije fasada već je uočen na kapijama BT (na primer na Zindan, Karađorđevoj i unutrašnjoj Stambol kapiji). Sa druge strane, nesumnjiv pozitivan efekat eliminisanja izvora vode na održivost već konzerviranih objekata, uočava se u unutrašnjem prolazu Kralj kapije. Naime, praćenjem stanja Kralj kapije nakon konzervatorsko-restauratorskih radova, uočeno je stabilno stanje delova svoda i zidova na kojima je sprovedena hidroizolacija – paropropusna/vodonepropusna barijera između kapije i zemljanih delova bedema sa drenažnim sistemom. Na delovima zidova gde su hidroizolacija i drenaža izostali, uočava se dalja progresija raspadanja uprkos sprovedenom tretmanu (Arhiva ZZSKGB). Iako konzervacija-restauracija kamena na Kralj kapiji nije uključivala aplikaciju konsolidanata, evidentno je da se procesi raspadanja nastavljaju sa većim intenzitetom u zonama gde nije eliminisano kretanje vode, te se može pretpostaviti da bi progresija raspadanja konsolidovanog kamena promenila dinamiku i eventualno forme kojima se manifestuje, ali proces raspadanja kamena ne bi bio blokiran.

21. ZAKLJUČAK

Utvrđivanjem mineraloških, petrografskih i hemijskih karakteristika, uz litološko mapiranje fasada Mračne kapije i korelaciju sa drugim kapijama Beogradske tvrđave, potvrđeno je da su za njihovu gradnju dominantno korišćeni autohtoni krečnjaci badenske starosti. Prema hemijskom sastavu najzastupljeniji su čisti krečnjaci, uz manji udeo nečistih i retko prisustvo dolomitskih krečnjaka. Prema strukturnim karakteristikama, izdvojene su tri dominantne mikrofacije: gotovo podjednako zastupljeni *grainstone* i algalni *rudstone*, uz sporadičnu upotrebu nečistog *rudstone*. Prema fizičkim svojstvima *grainstone* i algalni *rudstone* su srednje teške, ekstremno porozne stene, velikog upijanja vode, sa značajnim učešćem kapilarnih pora i velikom sposobnošću kapilarne apsorpcije vode. Mehanička svojstva ih svrstavaju u stene sa veoma niskom brzinom prostiranja ultrazvučnih talasa, vrlo niske do niske čvrstoće na pritisak.

Današnje stanje ugrađenog kamena ukazuje da intrinzični faktori, petrografski i hemijski sastav i fizičko-mehanička svojstva, čine obe mikrofacije podjednako osetljivim na fizičko-hemijske procese raspadanja. Kao glavni procesi fizičko-hemijskog raspadanja krečnjaka Beogradske tvrđave izdvojeni su:

- hemijsko-rastvaračko delovanje vode/vlage,
- ciklično vlaženje/sušenje,
- mehaničko delovanje vode/leda,
- mehaničko delovanje soli,
- hemijske i mehaničke promene usled visokih temperatura izazvanih vatrom,
- lokalno delovanje biološke kolonizacije.

Simultano delovanje navedenih procesa, bez mogućnosti postavljanja jasne granice njihovog individualnog uticaja, rezultirali su gotovo podjednakom zastupljenošću kategorija oštećenosti kod oba litotipa.

Uticaj strukturnih karakteristika ugrađenih mikrofacija registruje se uglavnom na trećem nivou, pri distinkciji individualnih formi raspadanja. Stoga, intenzitet oštećenosti ugrađenih krečnjaka se najpre može povezati sa njihovom prostornom distribucijom, odnosno izloženošću ekstrinzičnim faktorima raspadanja. Ekstrinzični faktori izdvojeni kao dominantni u procesima raspadanja su:

- prisustvo vode, atmosfere, ali pre svega vode koja se proceduje iz bedema i zemljanih nasipa tvrđave i koja nosi anjone i katjone koji mogu kristalisati kao različite mineralne faze rastvorljivih soli,
- temperaturne promene,
- aerogagađivači (posebno visoke koncentracije SO₂ u prošlosti i današnje koncentracije PM₁₀ i PM_{2,5} čestica),
- izloženost krečnjaka visokim temperaturama usled požara tokom istorije.

Korelacijom identifikovanih ekstrinzičnih faktora raspadanja sa litološkim mapama, prostornom distribucijom formi raspadanja i njihovim intenzitetima, te linearnim i progresivnim indeksom u odnosu na orijentaciju i u vremenskom intervalu od sedam godina, rekonstruisani su mehanizmi raspadanja krečnjaka na Mračnoj kapiji. Pored procesa koji su uzrokovali oštećenja u prošlosti (dejstva vatre i visokih koncentracija aerogagađivača), kao glavni uzročnik aktivnog procesa raspadanja krečnjaka identifikovan je prodor vode koja se tokom većeg dela godine proceduje sa Gornjeg grada Beogradske tvrđave niz padinu u čijem se podnožju nalazi kapija. Usled oštećenosti hidroizolacionog sloja, a zahvaljujući dobroj kapilarnoj provodljivosti ugrađenih krečnjaka, voda slobodno cirkuliše, uzrokujući ciklično rastvaranje i rekristalizaciju, kako kalcita, tako i drugih sekundarnih faza, među kojima je najznačajniji gips. U sadejstvu sa atmosferskim uslovima (padavinama, temperaturnim oscilacijama, vetrom i insolacijom), prisustvo vode omogućava ciklično i simultano odvijanje svih procesa fizičke i hemijske razgradnje. Visok stepen oštećenosti i progresija raspadanja, ukazuju na urgentnost konzervatorske intervencije ali i na činjenicu da se,

bez smanjenja cirkulacije vode, ne može očekivati dugoročni efekat konzervatorsko-restauratorskog tretmana na produženje vremenske trajnosti ugrađenih krečnjaka.

Rekohezija mineralnih zrna ugrađenih krečnjaka, uspostavljena je primenom različitih konsolidanata: nano-kreča, Ca-acetoacetata i dve vrste konsolidanata na bazi alkoksisilana. Svi konsolidanti su se pokazali efektivni u stabilizaciji površinske zrnaste dezintegracije, što i jeste osnovni cilj tretmana konsolidacije. Čak i sa jednim ciklusom aplikacije postignuti su zadovoljavajući rezultati kod ispitivanih krečnjaka. Tretman alkoksisilanima je uzrokovao potpunu kompakciju površine, dok je sa karbonatnim konsolidantima zrnasta dezintegracija značajno redukovana, sa većim efektom Ca-acetoacetata u odnosu na nano-kreč.

Strukturna svojstva krečnjaka uticala su na način distribucije karbonatnih konsolidanta u pornom sistemu. Karbonatni konsolidanti, posebno nano-kreč, menjaju distribuciju pora od unimodalne raspodele ka bimodalnoj, za razliku od alkoksisilana koji redovno zadržavaju unimodalnu raspodelu veličine pora. Karbonatni konsolidanti se kod oba litotipa generalno deponuju u porama većim od 0,05 μm , ali smer i intenzitet promena distribucije pora zavisi od inicijalne porne strukture krečnjaka. Pri tretmanu alkoksisilanima, promene porne strukture su izraženije, a karakteriše ih smanjenje zapremine pora većih od 0,05 μm na račun povećanja sadržaja srednjih i malih kapilara. Strukturna svojstva krečnjaka nemaju uticaj na intenzitet promene porne strukture sa konsolidantom *HV*, dok je sa konsolidantom *KSE* promena izraženija kod *grainstone*.

Strukturni parametar litotipa, kao odraz geneze stene, takođe definiše količinu i brzinu (dinamiku kretanja) fluida – konsolidanta, ukazujući da su petrografska ispitivanja pre konsolidacije važna koliko i ispitivanja fizičkih svojstava kamena kako bi se načinom aplikacije postigla optimalna distribucija konsolidanata u pornoj mreži tretiranih krečnjaka. Manja koncentracija aktivne materije u karbonatnim konsolidantima zahteva višestruku aplikaciju, što utiče na akumulaciju konsolidanta u površinskoj zoni kamena. Ispitivanja su dokazala pozitivan efekat optimizacije procesa deponovanja konsolidanta, odnosno regulacije brzine isparavanja apliciranog konsolidanta prekrivanjem površine evaporacije različitim vrstama barijera na dubinu precipitacije aktivne materije u porama kamena. Efektivnost postupka zavisi, kako od vrste konsolidanta, tako i od petrofizičkih svojstava tretiranog litotipa. U tom smislu, prekrivanje površine evaporacije vlažnom barijerom, dalo je nesumnjive efekte kod karbonatnih konsolidanata, koji su se posebno pozitivno odrazili na *grainstone*. Prekrivanje vlažnom pulpom, koja je u direktnom kontaktu sa površinom, daje pozitivan efekat u sprečavanju akumulacije karbonatnih konsolidanata u površinskoj zoni kamena. Sa alkoksisilanima su dobijeni oprečni rezultati. Prekrivanje površine evaporacije alufolijom daje bolji efekat u odnosu na nepokrivenu površinu sa konsolidantom *HV* u smislu većeg i ujednačenijeg povećanja čvrstoće po čitavoj dubini uzorka, što izostaje pri tretmanu sa konsolidantom *KSE*.

U pogledu kompatibilnosti, karbonatni konsolidanti su, očekivano, saglasni sa supstratom, kako u hemijskom, tako i fizičko-mehaničkom smislu. Oni na zidovima pora deponuju različite polimorfne modifikacije kalcijum-karbonata, delimično ili potpuno ih ispunjavajući, ali sa minornim uticajem na promenu fizičko-mehaničkih svojstava tretiranih krečnjaka. Ca-acetoacetat je izazvao najmanje promene hidričnih svojstava kod oba litotipa, a to se ocenjuje kao pozitivan efekat konsolidanta. Nano-kreč apliciran u više ciklusa inicira izvesno, iako neveliko, usporavanje kapilarne sorpcije, ali su rezultati sa stanovišta kompatibilnosti sa supstratom prihvatljivi. U pogledu promene mehaničkih svojstava, površinski čvršća zona kao posledica deponovanja konsolidanta se javlja višestrukom primenom Ca-acetoacetata, kao i nano-kreča, ali je značajno manje izražena nego kod alkoksisilana.

Alkoksisilani po hemijskom sastavu nisu kompatibilni sa čistim krečnjacima. Pored toga što ih unosom silicije kontaminiraju u hemijskom smislu, deponovanje silika-gela utiče na formiranje višestruko čvršće površinske zone. U tom smislu, sa konsolidantom *HV* dubina deponovanja konsolidanta je veća, povećanje čvrstoće manje, a prelaz ka nekonsolidovanoj zoni postepeniji, pa je rizik od pojave oštećenja manji nego sa *KSE*. Sa alkoksisilanima su izraženije i promene u smislu smanjenja ukupne, otvorene poroznosti i upijanja vode od karbonatnih konsolidanata, mada je

stepen promena umeren. Međutim, oni značajno smanjuju količinu apsorbirane vode u intervalu od 24 h, s tim da sa *KSE* brzina sorpcije ostaje nepromenjena ili se čak povećava. *HV* ispoljava svojstvo potpune izmene režima kapilarnog upijanja vode, ali razlog pojave zahteva dodatna istraživanja na većem broju strukturno istih uzoraka. Promena režima kretanja vode kroz konsolidovanu zonu, predstavlja još jedan rizični faktor upotrebe ove vrste konsolidanata. Sa druge strane, s obzirom da je konsolidantom *HV* ostvarena dobra dubinska konsolidacija, ovo svojstvo bi moglo da bude pozitivno pod uslovima obezbeđenja kontrole kretanja vode i postizanja sličnih fizičkih svojstava konsolidovanog i „zdravog“ dela krečnjaka.

Generalno posmatrano, alkoksisilani pokazuju očekivano bolju efektivnost od karbonatnih konsolidanata u smislu veće dubine deponovanja, povećanja kompakcije i učvršćenja tretirane zone. Konsolidant *HV*, koji i jeste prilagođen upotrebi na karbonatnim supstratima, efektivniji je od konsolidanta *KSE*. Međutim, osim već navedenih rizika uzrokovanih povećanjem reaktivne površine kamena i intenzivnijom promenom fizičko-mehaničkih svojstava, izražena pojava mikropukotina u silika-gelu sa oba konsolidanta i generalno slaba veza sa karbonatnim supstratom, predstavljaju rizik po vremensku trajnost konsolidacije i indiciraju potrebu za detaljnijim istraživanjima u tom pravcu.

Sa druge strane, karbonatni konsolidanti se ocenjuju kao kompatibilni sa supstratom, kako u hemijskom, tako i fizičko-mehaničkom smislu, ali je njihova efektivnost potvrđena do maksimalne dubine od 5 mm, gde se bolji rezultati postižu višestrukom aplikacijom konsolidanata. Da bi se količina aktivne materije koja se unese višestrukom aplikacijom bolje distribuirala po dubini tretiranog supstrata, potrebno je modifikovati kako proces aplikacije, tako i uslove sušenja, za šta su neophodni poznavanje strukturnih svojstava i načina kretanja vode tretiranih krečnjaka. U tom smislu, ovim istraživanjem su dobijeni veoma korisni rezultati koji predstavljaju dobru bazu za nastavak rada na procesu optimizacije aplikacije karbonatnih konsolidanata.

22. LITERATURA

- Agnew, N. 2003: Sins of Omission: Diagnosis, risk assessment and decision, Lessons from three sites. In: Gowing, R., Heritage, A. (Eds.), *Conserving the Painted Past: developing approaches to wall painting conservation*, Post-prints of a conference organized by English Heritage, London 2-4 December, 1999. English Heritage, London, James&James, p. 75-84
- Aligizaki, K.K. 2006: Pore Structure of Cement-Based Materials, Testing, interpretation and requirements. In: Bentur, A., Mindess, S. (Eds.), *Modern Concrete Technology Series, Volume 12*. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, pp. 358
- Al-Omary, R.A., Al-Naddaf, M., Al-Sekhaneh, W. 2018: Laboratory evaluation of nanolime consolidation of limestone structures in the Roman site of Jerash, Jordan. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 18, No 3, p. 35-43, DOI: 10.5281/zenodo.1323865
- Amorosso, G., Fassina, V.: 1983: *Stone Decay and Conservation, Atmospheric Pollution, Cleaning, Consolidation and Protection*, Elsevier Science Publishers B.V., Materials Science Monographs, 11, Amsterdam and New York, pp. 453
- Andriani, G.F., Germinario, L. 2014: Thermal decay of carbonate dimension stones: fabric, physical and mechanical changes. *Environmental Earth Science* 72, p. 2523-2539, DOI: 10.1007/s12665-014-3160-6
- Anđelković, J. 1978: Iz: Marković, B., Veselinović, M., Anđelković, J., Stevanović, P., Roglić, Č., Obradinović, Z. 1985: Tumač za list Beograd K34-113 (OGK 1:100000), Savezni geološki zavod SFRJ, Beograd, pp. 51
- Anđelković, M. 1967: Iz: Marković, B., Veselinović, M., Anđelković, J., Stevanović, P., Roglić, Č., Obradinović, Z. 1985: Tumač za list Beograd K34-113 (OGK 1:100000), Savezni geološki zavod SFRJ, Beograd, pp. 51
- Anđelković, M. 1971: Iz: Marković, B., Veselinović, M., Anđelković, J., Stevanović, P., Roglić, Č., Obradinović, Z. 1985: Tumač za list Beograd K34-113 (OGK 1:100000), Savezni geološki zavod SFRJ, Beograd, pp. 51
- Anđelković, M. 1973: *Geologija mezozoika okoline Beograda*. Geol. anal. B.P. knj. XXXVIII, Beograd
- Anđelković, M., Mihjević, N. 1964: stratigrafija mezozojskog vulkanizma i faze njihovog izlivanja u okolini Beograda i šumadijskoj zoni. Simpozijum SGD u Zapisnicima za 1964. god. Beograd
- Anđelković, M., Pavlović, M., Eremija, M., Anđelković, J. 1989: *Paleogeografija*. U: Anđelković, M. (Ed.), *Geologija šire okoline Beograda IV*, Univerzitet u Beogradu, pp. 282
- Arnold, A., Zehnder, K. 1989: Salt weathering on monuments. In: *First International Symposium: The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Bari (Italy), p. 31–58
- Ashurst, J. 2007: *Conservation of Ruins*, Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, London and Burlington, pp. 344
- Australia ICOMOS, 1999: *The Burra Charter for Places of Cultural Significance*, [online] dostupno na: <https://australia.icomos.org/publications/charters/>, [pristupljeno 29.11.2018.]
- Baglioni, P., Chelazzi, D., Giorgi, R. 2015: *Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage: A compendium of materials and techniques*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York and London: Springer, pp. 144

- Baglioni, P., Chelazzi, D., Giorgi, R., Carretti, E., Toccafondi, N., Jaidar, Y. 2014: Commercial Ca(OH)₂ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art. *Appl Phys A* 114, p. 723-732, DOI: 10.1007/s00339-013-7942-6
- Ball, J., Young, M.E. 2000: A Simple Technique for Rapid Assessment of Stone decay on Buildings. In: Fassina, V. (Ed.) *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Volume 2, Elsevier, Amsterdam, p. 13-17
- Ban, M., Mascha, E., Weber, J., Rohatsch, A., Delgado Rodrigues, J. 2019: Efficiency and Compatibility of Selected Alkoxysilanes on Porous Carbonate and Silicate Stones. *Materials* 12(1), 156, DOI: 10.3390/ma12010156
- Beck, K., Al-Mukhtar, M., Rozenbaum, O., Rautureau, M. 2003: Characterisation, water transfer properties and deterioration in tuffeau: building material in the Loire valley-France. *Build. Environ.* 38, p. 1151-1162
- Bell, F.G. 1993: Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation. *Environmental Geology* 21, p. 187-200
- Bell, F.G. 2000: *Engineering Properties of Soils and Rocks*, Oxford, Blackwell.
- Bellanger, M., Homand, F., Remy, J.M. 1993: Water behaviour in limestones as a function of pores structure: Application to frost resistance of some Lorraine limestones. *Engineering Geology* 36, p. 99-108
- Benavente, D. 2006: Propiedades físicas y utilizaci_ on de rocas ornamentales. In: Canaveras M.A.G.D.C.Y.J.C. (Ed.), *Utilizaci_ on de rocas y minerales industriales*. Alicante: Universidad de Alicante
- Benavente, D. 2011: Why pore size is important in the deterioration of porous stones used in the built heritage. *Revista de la sociedad espanola de mineralogía* 15, p. 41-42
- Benavente, D., Cueto, N., Martínez-Martínez, J., García Del Cura, M.A., Canaveras, J.C. 2007: The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environmental Geology* 52, p. 215-224
- Benavente, D., Cuezva, S., Canaveras, J.C., Elez, J., Jurado, V., Miller, A.Z., Rogerio-Candelera, M.A., Saiz-Jimenez, C., Hernandez Marine, M., Fernandez-Cortes, A., Sanchez-Moral, S. 2013: Decay of building materials in the Circular Mausoleum, Necropolis of Carmona, Spain. In: Rogerio-Candelera, M.A., Lazzari, M., Cano, E. (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, Taylor&Francis Group, London, p. 117-120
- Benavente, D., García del Cura, M. A., Fort, R., Ordóñez, S. 2004: Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Eng. Geol.*, 74 (1–2), p. 113-127
- Benavente, D., García Del Cura, M.A., García-Guinea, J., Sanchez-Moral, S., Ordonez, S. 2004: Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth* 260, p. 532-544
- Benavente, D., Linares-Fernandez, L., Cultrone, G., Sebastian, E. 2006: Influence of Microstructure on the resistance to salt crystallisation damage in brick. *Materials and Structures* 39, p. 105-113
- Benavente, D., Pla, C., Cueto, N., Galvañ S., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura M.A., Ordóñez, S. 2015: Predicting water permeability in sedimentary rocks from capillary imbibition and pore structure. *Engineering Geology* 195, p. 301-311
- Beogradskatvrdjava.co.rs. 2015a: Despotova kapija sa Dizdarevom kulom [online] dostupno na: <https://www.begradskatvrdjava.co.rs/despotova-kapija-sa-dizdarevom-kulom.html> [pristupljeno 02. 02. 2019.]

- Beogradskatvrđjava.co.rs. 2015b: Sahat kapija [online] dostupno na: <https://www.beogradskatvrđjava.co.rs/sahat-kapija.html> [pristupljeno 02. 02. 2019.]
- Beogradskatvrđjava.co.rs. 2015c: Mračna kapija [online] dostupno na: <https://www.beogradskatvrđjava.co.rs/mračna-kapija.html> [pristupljeno 10. 02. 2020.]
- Beogradskatvrđjava.co.rs/virtual-tour. 2021: Virtualna šetnja [online] dostupno na: <https://www.beogradskatvrđjava.co.rs/virtual-tour/.html> [pristupljeno 03. 04. 2021.]
- Beogradskonasledje.rs. 2012: Kulturna dobra Beograda. [online] dostupno na: http://beogradskonasledje.rs/kd/zavod/stari_grad/beogradska_tvrđjava.html [pristupljeno 24. 01. 2019.]
- Berducou, M.Cl. 1990: Introduction à la conservation en archéologie. In: Berducou, M.Cl. (Ed.), *La conservation en Archéologie*, Masson, Paris, p. 3-36
- Bilbija, N., Matović, V. 2009: *Primenjena petrografija, svojstva i primene kamena*, drugo dopunjeno izdanje, Građevinska knjiga, Beograd, pp. 412
- Bogas, J.A., Gomes, M.G., Gomes, A. 2013: Compressive strength evaluation of structural lightweight concrete by non-destructive ultrasonic pulse velocity method. *Ultrasonics* 53, pp. 962-972, DOI: 10.1016/j.ultras.2012.12.012
- Bojović, D. 1988: Rimski vojni logor u Singidunumu. U: Čubrilović, V. (ur.), *Beogradska tvrđava u prošlosti, sadašnjosti i budućnosti*, naučni skupovi knj. XXXVI, Odeljenje istorijskih nauka knj. 9, SANU, Beograd, str. 111-114
- Bonazza, A., Sabbionia, C., Ghedinia, N. 2005: Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage, *Atmospheric Environment* 39, p. 2607-2618
- Borg, R. P., Hajpál, M., Török, Á. 2013: The fire performance of limestone characterisation. strategy for the fire performance of maltese and hungarian limestone. In: Wald, F. et al. (Eds.), *International conference proceedings, application of structural fire engineering*, 19-20 April 2013. Prague, Czech Republic. ISBN 978-80-01-05204-4
- Borrelli, E. 1999: *ARC Laboratory Handbook Volume 2, Porosity*, ICCROM, Rome, pp. 24
- Borsoi, G., Van Hees, R., Lubelli, B., Veiga, R., Santos Silva, A. 2015: Nanolime deposition in Maastricht limestone: back-migration or accumulation at the absorption surface? In: 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, 17-19 June 2015, Delft, The Netherlands, p. 77-85
- Borsoi, G., Lubellia, B., van Heesa, R., Veiga, R., Santos Silvad, A., Collae, L., Fedele, L., Tomasin, P. 2016a: Effect of solvent on nanolime transport within limestone: How to improve in-depth deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 497, p. 171-181
- Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., Silva, A., S. 2016b: Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. *Journal of Cultural Heritage* 18, p. 242-249
- Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., Silva, A., S. 2017a: Application Protocol for the Consolidation of Calcareous Substrates by the Use of Nanolimes: From Laboratory Research to Practice. *Restoration of Buildings and Monuments*, DOI: 10.1515/rbm-2016-0008
- Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., Silva, A., S. 2017b: Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolime consolidants with improved properties. *Construction and Building Materials* 142, p. 385-394
- Brandi, Č. 2007: *Teorija restauracije*, urednik, Šekarić, B., Publikum, Beograd, 195 str. [Brandi, C., 1977, *Teoria del restauro*, Einaudi (ed.), Torino]

- Brimblecombe, P. 2014: Environment and Architectural Stone. In: Siegesmund, S., Snethlage, R. (Eds.), Stone in Architecture. Properties, Durability. Fifth edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p. 317-348
- Brinker, C.J., Scherer, G.W. 1990: Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Boston: Academic Press
- Brotóns, V., Tomás, R., Ivorra, S., Alarcón, J. C. 2013: Temperature influence on the physical and mechanical properties of a porous rock: San Julian's calcarenite. Engineering Geology 167 p.117-27, DOI:10.1016/j.enggeo.2013.10.012
- Bruthans, J., Filippi, M., Slavík, M., Svobodová, E. 2018: Origin of honeycombs: Testing the hydraulic and case hardening hypotheses. Geomorphology 303, p. 68-83
- Bugani, S., Camaiti, M., Morselli, L., Van De Casteele, E., Janssens, K. 2007: Investigation on porosity changes of Lecce stone due to conservation treatments by means of x-ray nanoand improved micro-computed tomography: preliminary results. X-Ray Spectrometry 36, p. 316-320
- Burman, P., Drury, M. 2006: The Historical Context. In: Henry, A. (Ed.), Stone Conservation, Principles and Practice, Taylor&Francis, London and New York, p. 9-32
- Cai, Y., Hou, P., Duan, C., Zhang, R., Zhou, Z., Cheng, X., Shah, S. 2016: The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents. Construction and Building Materials 117, p. 144-151
- Calia, A., Colangiuli, D., Lettieri, M., Quarta, G., Masieri, M. 2016: Microscopic techniques and a multi-analytical approach to study the fire damage of the painted stuccoes from the Petruzzelli Theatre (Bari, Southern Italy). Microchem. J. 126, p. 42-53
- Calosil.de, CaLoSiL[®] Colloidal nano-particles of lime for stone and plaster consolidation – nanolime, Technical Data Sheet, [online] dostupno na: https://www.calosil.de/files/public/downloads/Englisch/CaLoSiL/TDS_CaLoSiL_E_%20IP_%20ONP.pdf [pristupljeno 28. 11.2018.]
- Camuffo, D. 1986: Deterioration processes of historical monuments. In: Schneider, T. (Ed.), Acidification and its Policy Implications, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p.189-221
- Chakrabarti, B., Yates, T., Lewry, A. 1996: Effect of fire damage on natural stone work in buildings. Constr. Build. Mater. 10 (7), p. 539-544
- Charola, A. E. 2000: Salts in the deterioration of porous materials: an overview. Journal of the American Institute for Conservation 39, p. 327-343
- Charola, A. E., Lewin, S. Z. 1979: Efflorescences on building stones - SEM in the characterization and elucidation of mechanisms of formation. Scanning Electron Microscopy 1, p. 379-386
- Charola, A. E., Pühringer, J., Stieger, M. 2007: Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. Environ Geol 52, p. 339-352, DOI: 10.1007/s00254-006-0566-9
- Chen, X.D., Wu, S.X. 2013: Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. Constr. Build. Mater. 38, p. 804-812
- Cook, R. A., Hover, K. C. 1999: Mercury porosimetry of hardened cement pastes. Cem. Concr. Res. 29, p. 933-943

Costa, D., Delgado Rodrigues, J. 2012: Consolidation of a porous limestone with nanolime. In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 22-26 October 2012

Crnković B. 1975: Promjene mehaničkih svojstava poroznog vapnenca Vinicita pod delovanjem atmosferilija. „Građevinar“ br. 5-6, Savez građevinskih inženjera i tehničara SR Hrvatska, p. 101-109

Croveri, P., Dei, L., Giorgi, R., Salvadori, B. 2004: Consolidation of globigerina limestone (Malta) by means of inorganic treatments: preliminary results. In: Kwiatkowski, D., Löfvendahl, R. (Eds.), Proceedings of 10th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm (S), vol. 1, p. 463-470

Cvijić, J. 1909: Jezerska plastika Šumadije, Glas SKA 79, Beograd

D'Armada, P., Hirst, E. 2012: Nano-lime for consolidation of plaster and stone. Journal of architectural conservation, Vol. 18, Issue 1, p. 63-80

Daly, C. 2014: A Framework for Assessing the Vulnerability of Archaeological Sites to Climate Change: Theory, Development and Application. Conservation and management of Archaeological Sites Vol. 16, No. 3, p. 268-282

Daniele, V., Taglieri, G. 2012: Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles with the addition of Triton X-100, Protective treatments on natural stones: Preliminary results. Journal of Cultural Heritage 13, p. 40-46

Daniele, V., Taglieri, G., Quaresima, R. 2008: The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process. Journal of Cultural Heritage 9, p. 294-301

Daniele, V., Taglieri, G. 2010: Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness. Journal of Cultural Heritage 11, p. 102-106

De Kock, T., Boone, M. A., De Schryver T. et al. 2015: A pore-scale study of fracture dynamics in rock using x-ray micro-CT under ambient freeze-thaw cycling. Environmental Science & Technology, vol. 49, no. 5, p. 2867-2874

Dei, L., Salvadori, B. 2006: Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. Journal of Cultural Heritage 7, p. 110-115

Delegou, E.T., Apostolopoulou, M., Ntoutsis, I., Thoma, M., Keramidas, V., Papatrechas, C., Economou, G., Moropoulou, A. 2019: The Effect of Fire on Building Materials: The Case-Study of the Varnakova Monastery Cells in Central Greece. Heritage 2019, 2, p. 1233-1259, DOI:10.3390/heritage2020080

Delgado Rodrigues, J., Costa, D. 1995: Occurrence and behaviour of interfaces in consolidated stones. WIT Transactions on the Built Environment vol 16, DOI: 10.2495/STR950281

Delgado Rodrigues, J., Costa, D. 2016: A new interpretation methodology for microdrilling data from soft mortars. Journal of Cultural Heritage 22, p. 951-955

Delgado Rodrigues, J., Ferreira Pinto, A., Rodrigues da Costa, D. 2002: Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. Journal of Cultural Heritage 3, p. 117-125

Delgado Rodrigues, J., Ferreira Pinto, A.P. 2007: Sampling and Characterisation Issues in the Study of a Stone Portal with Microdrilling. Eu-Artech Seminar on Small Samples - Big objects, Edited by Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Munchen, p. 15-26

- Delgado Rodrigues, J., Grossi, A. 2007: Indicators and ratings for compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage* 8, p. 32-43, DOI:10.1016/j.culher.2006.04.007
- Di Benedetto, C., Cappelletti, P., Favaro, M., Graziano, S.F., Langella, A., Calcaterra, D., Colella, A. 2015: Porosity as key factor in the durability of two historical building stones: Neapolitan Yellow Tuff and Vicenza Stone. *Eng. Geol.* 193, p. 310-319
- Dionísio, A. 2007: Stone decay induced by fire on historic buildings: the case of the cloister of Lisbon Cathedral (Portugal). In: Prikryl, R., Smith, B. (Eds.), *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*, vol. 271, Geological Society, London: Special Publications, p. 139-151
- Dionísio, A., Rodrigues, M., Sequeira Braga, M.A., André, J.C., Waerenborgh, J.C., Rojas, D.P., Basto, M.J., Matias, M.J., Aires-Barros, L. 2005: Study of heat induced colour modifications in monument stones. *Int. J. Restor.* 4, p. 199-209
- Dionísio, A., Sequeira Braga, M.A., Waerenborgh, J.C. 2009: Clay minerals and iron oxides-oxyhydroxides as fingerprints of firing effects in a limestone monument. *Applied Clay Science* 42, p. 629-638
- Doe N. 2011: The geometry of honeycomb weathering of sandstone. *SHALE* No.26, p. 31-60
- Doehne, E. 2002: Salt weathering: a selective review. *Geological Society of America Bulletin, Special Publications* 205, p. 51-64
- Doehne, E., Price, C. 2010: *Stone Conservation: an Overview of Current Research*, 2nd Edition, Getty Publications, Research in Conservation Series, J. Paul Getty Trust, Los Angeles, pp. 158
- Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., Valach, J. 2012: Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures* 45, p. 505-520, DOI: 10.1617/s11527-011-9778-x
- Drdácky, M., Lesàk, J., Rescic, S., Slizková, Z., Tiano, P., Valach, J. 2012: Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Mater. Struct.* 45, p. 505-520. DOI: 10.1617/s11527-011-9778-x
- Drdácký, M., Slížková, Z. 2008: Calcium hydroxide based consolidation of lime mortars and stone. In: Delgado Rodrigues, J., Manuel Mimoso, J. (Eds.), *Proceedings of the International Symposium on Stone Consolidation in Cultural Heritage: research and practice*, Lisbon, 6-7 May 2008, LNEC, p. 299-308
- Dullien, F.A.L. 1991: *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Second Edition, Academic Press, pp. 300
- Dunham, R.J. 1962: Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In: Ham, W.E. (Ed.), *Classification of Carbonate Rocks*, AAPG, Tulsa, pp. 108-121
- Durnan, N., Muir, C. 2006: Principles and Practice. In: Henry, A. (Ed.), *Stone Conservation, Principles and Practice*, Taylor&Francis, London and New York, p. 75-88
- El-Dieb, A.S., Hooton, R.D. 1994: Evaluation of the Katz–Thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data. *Cem. Concr. Res.* 24, p. 443-455
- Embry, A.F., Klovan, J.E. 1971: A Late Devonian Reef Tract on Northeastern Banks Island. *Canadian Petroleum Geology*, 19, pp. 730-781
- Esbert, R.M., Alonso, F.J., Ordaz, J. 2008 : La petrofísica en la interpretación del deterioro y la conservación del apiedra de edificación. *Trabajos de Geología* 28, p. 87-95

- Fassina, V. 2008: European Technical Committee 346: Conservation of cultural property: Updating of the activity after a three year period, In: 9th International Conference on Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage: Art 2008, Jerusalem, May 25–30, 2008. Jerusalem: ISAS International Seminars
- Fassina, V. 2015: CEN TC 346 Conservation of Cultural Heritage - Update of the Activity After a Eight Year Period. In: Lollino, G. et al. (Eds.), Engineering Geology for Society and Territory – Volume 8: Preservation of Cultural Heritage, Cham Heidelberg, New York, Dordrecht and London, p. 37-40
- Feilden, B. M., Jokilehto, J. 1998: Management Guidelines for World Cultural Heritage Sites, Second Edition, ICCROM, Rome, pp. 137
- Ferreira Pinto, A.P., Delgado Rodrigues, J. 2008: Stone consolidation: The role of treatment procedures: Journal of Cultural Heritage 9, p. 38-53
- Ferreira Pinto, A.P., Delgado Rodrigues, J. 2014: Impacts of consolidation procedures on colour and absorption kinetics of carbonate stones. Studies in Conservation 59:2, p. 79-90, DOI: 10.1179/2047058412Y.0000000075
- Ferreira Pinto, A.P., Delgado Rodrigues, J. 2004: Study of Consolidation Effects in Carbonate Stones by Means of Drilling Resistance. In: Aires-Barros, L., Zezza, F., Dionísio, A., Rodrigues, M. (Eds.), 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Lisbon, Portugal, April 7-10, 2004, p. 418-422
- Fitzner, B., Heinrichs, K. 2002: Damage diagnosis on stone monuments - weathering forms, damage categories and damage indices. In: Prikryl, R., Viles, H. (Eds.), Understanding and managing stone decay, Proceeding of the International Conference „Stone weathering and atmospheric pollution network (SWAPNET)“, Prague, p. 11-56
- Fitzner, B., Heinrichs, K., Kownatzki, R. 1992: Classification and mapping of weathering forms. In: Siegesmund, S., Weiss, Th. N., Vollbrecht, A. (Eds.) 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, p. 957-68
- Fitzner, B., Heinrichs, K., Kownatzki, R. 1995, Weathering forms-classification and mapping. In: Verwitterungsformen - Klassifizierung und Kartierung. - Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung, Förderprojekt des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Berlin, p. 41-88
- Fitzner, B., Heinrichs, K., Kownatzki, R. 1997: Weathering forms at natural stone monuments – classification, mapping and evaluation. International Journal for Restoration of Buildings and Monuments, Vol. 3, No. 2, Stuttgart, p. 105-124
- Fitzner, B., Heinrichs, K., La Bouchardiere, D. 2002: Damage index for stone monuments. In: Galan, E., Zezza, F. (Eds.), Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities, Proceedings of the 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Sevilla, Spain, Swets & Zeitlinger, Lisse, Netherlands, p. 315-326
- Fitzner, B., Heinrichs, K., La Bouchardiere, D. 2002: Limestone weathering on historical monuments in Cairo, Egypt. Geological Society, London, p. 217-239
- Flatt, R. J. 2002: Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated., J. Cryst. Growth 242, p. 435-454
- Flatt, R. J., Caruso, F., Aguilar Sanchez, A. M., Scherer, G. W. 2014: Chemo-mechanics of salt damage in stone, Nature Commun. 5, 5:4823, DOI: 10.1038/ncomms5823

- Folk, R. L. 1959, Practical petrographical classification of limestones. Bulletin 43, American Association of Petroleum Geologists, p. 1-38
- Fort, R. 1996: Degradacion y conservacion del patrimonio arquitectonico. In: Mingarro, F. (Ed.). Editorial Complutense, S.A, Madrid
- Fotić, A. 2010: Janičarski amblemi (nišani) na Mračnoj kapiji. Godišnjak grada Beograda LV-LVI/2008-2009, p. 115-127
- Franković, M., Novaković, N., Erić, S., Vulić, P., Matović, V. 2017: Investigation of Salts Sources at the Karadjordje's Gate on the Belgrade Fortress. In: Laue, S. (Ed.), Proceedings of the SWBSS 2017 Fourth International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, 20 – 22 September 2017 – Potsdam, p. 252-260
- Franković, M., Novaković, N., Matović, V. 2014: Damage quantification of built stone on Dark gate (Belgrade, Serbia): sample of damage index application for decay rate evaluation. Environmental Earth Sciences, DOI: 10.1007/s12665-014-3843-z
- Franzoni, E., Graziani, G., Sassoni, E., Bacilieri, G., Griffa, M., Lura, P. 2014: Solvent-based ethyl silicate for stone consolidation: Influence of the application technique on penetration depth, efficacy and pore occlusion. Materials and Structures 2014, DOI: 10.1617/s11527-014-0417-1
- Franzoni, E., Sassoni, E., Graziani, G. 2015: Brushing, poultice or immersion? Role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. Journal of Cultural Heritage 16, p. 173-184, DOI:10.1016/j.culher.2014.05.009
- Ganić, M., Radović, P., Rundić, Lj., Bradić, K., Knežević, S. 2016. Traces of drilling predation in the Upper Badenian (Middle Miocene) molluscs from the Rakovica stream (Belgrade). Geologia Croatica 69/2, p. 205-212
- Ghaffari, E., Köberle, Th., Weber, J. 2012: Methods of polarising microscopy and SEM to assess the performance of nano-lime consolidants in porous solids. In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 22-26 October 2012
- Gočanin, M. 1937: O novim podacima za geologiju okoline Beograda. Zapisnici Srpskog geološkog društva za 1936 i 1937. godinu, Geološki anali Balkanskog Poluostrva, knj. IV, Beograd
- Gočanin, M. 1938: Uber die Fossilführenden Schichten Kimmeridgien, Thiton, Valanginien und Hauterive aus der Umgebung von Beograd. Vesnik geološkog instituta Kraljevine Jugoslavije, sv. VI. Beograd
- Goudie, A.S. 2013: Arid and Semi-arid Geomorphology, Cambridge University Press, pp. 454
- Graue, B., Siegesmund, S., Middendorf, B. 2011: Quality assessment of replacement stones for the Cologne Cathedral: mineralogical and petrophysical requirements. Environ Earth Sci 63 p. 1799-1822, DOI: 10.1007/s12665-011-1077-x
- Graziani, G., Sassoni, E., Franzon, E. 2015: Consolidation of porous carbonate stones by an innovative phosphate treatment: mechanical strengthening and physical-microstructural compatibility in comparison with TEOS-based treatments. Heritage Science 3:1, DOI: 10.1186/s40494-014-0031-0
- Guichen, de G. 1995: Object Interred, Object Disinterred. In: Stanley Price, N.P. (Ed.), Conservation on Archaeological Excavations, ICCROM, Rome, 1995, p. 21-28

- Hajpal, M. 2009: Fire damage of stone structures. Proceedings of International Conference Applications of Structural Fire Engineering Application of Structural Fire Engineering, 19-20 February 2009, Prague, Czech Republic, p. 122-127
- Hajpál, M., Török, Á. 2004: Mineralogical and colour changes of quartz sandstones by heat. *Environ. Geol.* 46, p. 311-322
- Hale, P.A., Shakoor, A. 2003: A laboratory Investigation of the effects of cyclic heating and cooling, wetting and drying, and freezing and thawing on the compressive strength of selected sandstones. *Environmental and Engineering Geoscience* 4, p. 117-130
- Hansen, E., Doehne, E. Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E.S, Price, C., De Tagle, A., Teutonico, J.M., Weiss, N. 2003: A review of selected inorganic consolidants. *Reviews in Conservation* 4 (Supplement-1), DOI: 10.1179/sic.2003.48.Supplement-1.13
- Harzhauser, M., Piller, W.E. 2007: Benchmark data of a changing sea – Palaeogeography, Palaeobiogeography and events in the Central Paratethys during the Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 253 (1–2), p. 8–31
- Heathrowscientific.com. 2021: Product Catalogue - Parafilm® Sealing Film [online] dostupno na: <http://www.heathrowscientific.com/parafilm-sealing-film-i-hea234526a>, [pristupljeno 12.11.2018.]
- Heinrichs, K., Fitzner, B. 2000: Deterioration of rock monuments in Petra/Jordan. In: Fassina, V. (Ed.) *Proceedings of the 9th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Volume 2*, Amsterdam, p. 53-61
- Heinrichs, K., Fitzner, B. 2007: Stone monuments of the Nemrud Dag sanctuary/Turkey – petrographical investigation and diagnosis of weathering damage. *Z. dt. Ges. Geowiss.*, 158/3 „Rohstoff Naturstein - Teil 1“ / „Natural Building Stone Resources - Part 1“, p. 519-548
- Heritage, A. 2000: Documentation in the Fourth Dimension. In: Schmid, W. (Ed.), *GraDoc, Graphic documentation Systems in Mural Painting Conservation*, p. 75-81
- Hidmet.gov.rs. 2020a: Republički hidrometeorološki zavod RS, Klimatske karakteristike Srbije, [online] dostupno na: http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/klimatologija_produkti.php [pristupljeno 05. 09. 2020.]
- Hidmet.gov.rs. 2020b: Republički hidrometeorološki zavod RS, Klimatske karakteristike na teritoriji Srbije za godinu: 2010-2019, [online] dostupno na: http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/klimatologija_produkti.php [pristupljeno 05. 09. 2020.]
- Honeyborne, D. B. 1990: Weathering and Decay of Masonry. In: Ashurst, J., Dimes, F. G. (Eds.), *Conservation of Building and Decorative Stone*, Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford, p. 153-178
- Honeyborne, D., Ashurst, J., Price C., Ross, K. 1998: Surface treatments. In: Ashurst, J., Dimes, F. (Eds.), *Conservation of Buildings and Decorative Stone*, second edition, Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford, p. 155-184
- Horie, V. 2010: *Materials for Conservation, Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, Second edition, Butterworth-Heinemann, Burlington, pp. 489
- Hu, J., Stroeven, P. 2005: Proper characterization of pore size distribution in cementitious materials. In: *Proceedings of the International Symposium on Environmental Ecology and Technology of Concrete (EETC 2005)*, Urumqi, China, 6–8 June 2005, p. 479-485

- Icom-cc.org, 1984: The Conservator-Restorer: a Definition of the Profession, [online] dostupno na: http://www.icom-cc.org/47/about/definition-of-profession-1984/#.W_6a2-JRfcs [pristupljeno 22.11.2018.]
- Icom-cc.org, 2008: Terminology to characterize the conservation of tangible cultural heritage, Resolution adopted by the ICOM-CC membership at the 15th Triennial Conference, New Delhi, 22-26 September 2008, [online] dostupno na: <http://www.icom-cc.org/54/document/icom-cc-resolution-terminology-english/?id=744#.XAAI2-JRfcs>, [pristupljeno 29.11.2018.]
- Icomos.org, 2003: Charter on the Principles for the Analysis, Conservation and Structural Restoration of Architectural Heritage, [online] dostupno na: https://www.icomos.org/charters/structures_e.pdf, [pristupljeno 22.11.2018].
- Icomos.org, 2011: History, [online] dostupno na: <https://www.icomos.org/en/about-icomos/mission-and-vision/history>, pristupljeno [22.11.2018.]
- Icomos.org, 2016: International conventions, [online] dostupno na: <https://www.icomos.org/en/what-we-do/involvement-in-international-conventions/international-conventions>, pristupljeno [22.11.2018.]
- Inkpen, R., Hall, K. 2016: Using morphospaces to understand tafoni development. *Geomorphology* 261, p. 193-199
- Jovanović, G. 2018: Badenske školjke jugoistočnog oboda Panonskog basena. *Bulletin of the Natural History Museum, special editions*, 44, p. 1-136
- Jovanović, G., Vrabac S., Ćorić S., 2020: Stratigraphy revision of Upper Badenian of Rakovica stream near Belgrade (Central Paratethys, Serbia). *Geološki anali balkanskoga poluostrva* 81 (1), p. 11-30
- Jovanović, M. 1994: *Muzeologija i zaštita spomenika kulture*, Filozofski fakultet, Beograd
- Kalić, J. 1988: Tvrđava i naselje u srednjem veku. U: Čubrilović, V. (ur.), *Beogradska tvrđava u prošlosti, sadašnjosti i budućnosti*, naučni skupovi knj. XXXVI, Odeljenje istorijskih nauka knj. 9, SANU, Beograd, str.115-124
- Karatasios, I., Michalopoulou, A., Amenta, M., Kilikoglou, V. 2017: Modification of water transport properties of porous building stones caused by polymerization of silicon-based consolidation products. *Pure Appl. Chem.*, DOI: 10.1515/pac-2016-1104
- Katz, A.J., Thompson, A.H. 1986: Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Phys. Rev. B* 34, p. 8179-8181
- Knežević, S., Milovanović, D., Korać, M. *Seobe jednog kamena kroz istoriju*. Nepublikovano
- Knežević, S., Šumar, M. 1993: Contribution to the study of the Miocene in Belgrade area based on drilling data. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* 57(2), p. 49-64
- Knežević, S., Šumar, M. 1994: Contribution to the study of Belgrade local geology. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* 58(2), p. 73–81
- Korkanç, M., Savran, A. 2015: Impact of the surface roughness of stones used in historical buildings on biodeterioration. *Construction and Building Materials* 80, p. 279-294
- Kukela, A., Seglins, V. 2011: Simplified Method of Assessment of Weathering on Historical Stone Monuments: An Example of El-Merdani Mosque, Cairo, Egypt. *Journal of Earth Science and Engineering*, p. 82-90
- Lindström, N., Heitmann, N., Linnow, K., Steiger, M. 2015: Crystallization behavior of NaNO₃–Na₂SO₄ salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior. *Applied Geochemistry*, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.07.007

- Liu, Z., Winslow, D. 1995: Sub-distributions of pore size: a new approach to correlate pore structure with permeability. *Cem Concr Res* 25, p. 769-778
- López-Arce, P., Doehne, E., Martin, W., Pinchin, S. 2008: Magnesium sulfate salts and historic building materials: experimental simulation of limestone flaking by relative humidity cycling and crystallization of salts. *Materiales De Construcción*, 58(289-290), p. 125-142, DOI: 10.3989/mc.2008.v58.i289-290.77
- López-Arce, P., Gómez, L. S., Pinho, L., Fernández-Valle, M. E., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. 2010: Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques. *Mater. Charact.*, 61(2), p. 168-184
- López-Arce, P., Gómez-Villalba, L.S., Martínez-Ramírez, S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. 2011, Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs. *Powder Technology* 205, p. 263-269
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L. S. Fort, R. 2013: Short- and Longer-Term Consolidation Effects of Portlandite Ca(OH)₂ Nanoparticles in Carbonate Stones. *Journal of Materials in Civil Engineering*, p. 1655-1665
- Ma, H. 2014: Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application. *J Porous Mater*, 21, p. 207-215
- Ma, H., Hu J., Ye G. 2013: The pore structure and permeability of alkali activated fly ash. *Fuel*, 104, p. 771-780
- Macchiarola, M., Fiori, C. 2000: Study on the Deterioration and Conservation of the Stone Monuments in “Dell' Aquila” Square, Ravenna (Italy). In: Fassina, V. (Ed.) *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Volume 2, Elsevier, Amsterdam, p. 43-51
- Magar, V., Pedeli, C. 2008: Training on Archaeological Conservation in Southeast Europe: An Approach to the Preliminary Condition Assessment. *ICCROM Newsletter* 34, Rome, p. 10-11
- Mamillan, M. 1984: Durabilite des pierres tendres. *Centre d'Etude Batiment Travaux Publics*, 102, pp. 69
- Mandić, O., Rundić, L.J., Ćorić, S., Pezelj, Đ., Theobalt, D., Sant, K., Krijgsman, W. 2019: Age and mode of the middle Miocene marine flooding of the Pannonian Basin – constraints from Central Serbia. *Palaios*, 34, p.71-95
- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kallithrakas-Kontos, N., Korakaki, D., Agioutantis, Z., Maurigiannakis, S. 2006: Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones. *Prog. Org. Coatings* 57, p. 140-148, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.08.007
- Marković, B., Obradinović, Z., Veselinović, M., Anđelković, J., Stevanović, P., Rakić, M. 1985: Osnovna geološka karta 1:100000, Savezni geološki zavod SFRJ, Beograd
- Marković, B., Veselinović, M., Anđelković, J., Stevanović, P., Roglić, Č., Obradinović, Z. 1985: Tumač za list Beograd K34-113 (OGK 1:100000), Savezni geološki zavod SFRJ, Beograd, pp. 51
- Marović, M., Toljić, M., Rundić, Lj., Milivojević, J. 2007: Neoalpine tectonics of Serbia. *Serbian Geological Society, series Monographs*, Belgrade, pp. 87
- Martinho, E., Dionísio, A. 2018: Assessment Techniques for Studying the Effects of Fire on Stone Materials: A Literature Review. *International Journal of Architectural Heritage* 14, p. 1-25. DOI: 10.1080/15583058.2018.1535008

- Martinho, E., Mendes, M., Dionísio, A. 2017: 3D imaging of P-waves velocity as a tool for evaluation of heat induced limestone decay. *Constr. Build. Mater.* 135, p. 119-128, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.192
- Massa, S., Naldini, S., Rorro, A. 1991: A system of classification of the decay of stone monuments. In: Baer, N. S., Sabbioni, C., Sors, A. I. (Eds.), *Science, Technology and European Cultural Heritage*, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 859-862
- Matovic, V., Erić, S., Srećković-Batočanin, D., Colomban, Ph., Kremenovic, A. 2014: The influence of building materials on salt formation in rural environment. *Environment Earth Science* 72, DOI: 10.1007/s12665-014-31101-4
- Matović, V., Erić, S., Kremenović, A., Colomban, P., Srećković-Batočanin, D., Matović, N.: 2012, The origin of syngenite in black crusts on the limestone monument King's Gate (Belgrade Fortress, Serbia) – the role of agriculture fertiliser. *Journal of Cultural Heritage*, Volume 13, Issue 2, p. 175-186, DOI: 10.1016/j.culher.2011.09.003
- McCabe, S., Smith, B. J., Warke, P. A. 2007: An holistic approach to the assessment of stone decay: Bonamargy Friary, Northern Ireland. In: Pirikryl, R., Smith, B.J. (Eds.), *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London, Special Publications, 271, p. 77- 86
- Mckinley, J.M., Warke, P., Lloyd, C.D., Ruffell, A.H., Smith, B.J. 2006: Geostatistical analysis in weathering studies: case study for Stanton Moor building sandstone. *Earth Surface Processes and Landforms* 31, p. 950-969
- Mckinley, J.M., Warke, P.A. 2007: Controls on permeability: implications for stone weathering. Geological Society, London, Special Publications 271, p. 225-236
- Meteoblue.com, 2006: Klima Beograda, [online] dostupno na: https://www.meteoblue.com/sr/vreme/historyclimate/climatemodelled/beograd_%D0%A1%D1%80%D0%B1%D0%B8%D1%98%D0%B0_792680 [pristupljeno 04. 04. 2021.]
- Miller, A.Z., Sanmartín, P., Pereira-Pardo, L., Dionísio, A., Saiz-Jimenez, C., Macedo, M.F., Prieto, B. 2012: Bioreceptivity of building stones: a review. *The Science of the Total Environment* 426, p. 1-12
- Mindess, S., Darwin, D., Young, J.F. 2002: *Concrete*, 2nd edition. David Darwin Hardback Prentice Hall, USA, pp. 644
- Mitrović, S. 1998: Sarmatian microfauna from boreholes B-3 and B-4, Belgrade area. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkaniques* 62, p. 179-191
- Mitrović, S., Mitrović, B., Rundić, Lj. 2006: Microfossils associations from Middle Sarmatian carbonate rocks of Belgrade environs. In: Sudar, M., Ercegovac, M. and Grubić, A. (Eds.): *Proceedings of XVIII Congress of Carpathian-Balkan Geological Association*, Belgrade: Serbian Geological Society, p. 390-393
- Mitrović, S., Rundić, Lj. 1991: A contribution to the study of the Sarmatian in Belgrade area. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkaniques* 55(2), p. 59-73
- Mitrović-Petrović, J., Radulović, B. 2012: *Paleoekologija morske sredine*, Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, pp. 249
- Mokrzycki, W., Tatol, M. 2011: Color difference Delta E - A survey, *Machine Graphics and Vision* 20, p. 383-411
- Muñoz-Viñas, S. 2005: *Contemporary Theory of Conservation*, Elsevier Butterworth-Heinemann. Oxford and Burlington, pp. 239

- Mustoe, G.E. 1982: The origin of honeycomb weathering. *The Geological Society of America Bulletin* 93, p. 108-115
- Muynck, W. D., Boon, N., De Belie, N. 2014: From lab scale to in situ applications - the ascent of a biogenic carbonate based surface treatment. In: Quattrone, M., John, V. M. (Eds.), XIII International Conference on Durability of Building Materials and Components (XIII DBMC), RILEM Proceedings Pro 96, Sao Paulo, Brazil 2-5 September 2014, p. 711-718
- Natali, I., Saladino, M.L., Andriulo, F., Martino, D. Ch., Caponetti, E., Carretti, E., Dei, L. 2014: Consolidation and protection by nanolime: Recent advances for the conservation of the graffiti, Carceri dello Steri Palermo and of the 18th century lunettes, SS. Giuda e Simone Cloister, Corniola (Empoli). *Journal of Cultural Heritage* 15, p. 151-158
- Neumann, H.H. 2008: Izveštaj o dijagnozi 043-07 Beogradska tvrđava, Mračna kapija, Remmers Fachplanung, Hamburg, pp. 43
- Nishiyama, N., Yokoyama, T. 2014: Estimation of permeability of sedimentary rocks by applying water-expulsion porosimetry to Katz and Thompson model. *Eng. Geol.* 177, p. 75-82
- Nokken, M.R., Hooton, R.D. 2008: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete. *Mater. Struct.* 41, p. 1-16
- Normal 1/88, 1990: „Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico" "Macroscopic alteration of stone materials : glossary" Comas Graphica, Rome, pp. 36
- Normandin, K., Slaton, D. 2006: Cleaning Techniques. In: Henry, A. (Ed.), *Stone Conservation, Principles and Practice*, Taylor&Francis, London and New York, p. 127-160
- Novaković, N., Franković, M., Matović, V., Šarić, K., Erić, S. 2016: Decay Products of the Kersantite Built into the Monument of Small Staircase at the Kalemegdan Park (Belgrade, Serbia). In: Hughes, J., Howind, Th., (Eds.), *Science and Art: a Future for Stone*, Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 6th to 10th September 2016, Paisley, Scotland, University of the West of Scotland, Paisley, p. 125-132
- Oddy, A. 1999: Does Reversibility Exist in Conservation? In: *Reversibility - does it exist?*, Conference proceedings, 8-10 September 1999 London, British Museum Occasional Paper, 135, British Museum Press, London, p. 1-5
- Odgers, D. and Henry, A. 2012: *Stone*. English Heritage Series in Practical Building Conservation, Burlington, pp. 338
- Odgers, D., Pinchin, S., Martin, B., Wood, C., Curteis, T., Doehne, E., Chiari, G., Teutonico, J M., Bourges, A. 2008: Investigations into Decay Mechanisms of Magnesian Limestone at Chapter House, Howden Minster. In: Lukaszewicz, J., Niemcewicz, P. (Eds.), *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 15–20 September 2008, Torun, Nicolaus Copernicus University Press, Poland, p. 211-221
- Ondrášik, M., Kopecký, M. 2014: Rock pore structure as main reason of rock deterioration. *Studia Geotechnica et Mechanica*, Vol. XXXVI, No. 1, p. 79-88
- Ordonez, S. 1996: Petrofísica: aspectos generales. In: Mingarro, F. (Ed.), *Degradacion y conservacion del patrimonio arquitectonico*. Editorial Complutense, S.A, Madrid
- Otero, J., Starinieri, V., Charola, A.E. 2018: Nanolime for the consolidation of lime mortars: A comparison of three cavailable products, *Construction and Building Materials* 181, p. 394-407
- Ozguven, A., Ozcelik, Y. 2013: Investigation of some property changes of natural building stones exposed to fire and high heat. *Construction and Building Materials*, 38, p. 813-821, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.072

- Palumbo, G. 2000: Beyond CAD: A Look at Data Integration and Analysis using GIS. In: Schmid, W. (Ed.), *GraDoc, Graphic documentation Systems in Mural Painting Conservation*, p. 114-123
- Pantić, N. 1988: O geološkoj istoriji šireg područja Beogradske tvrđave. U: Čubrilović, V. (ur.), *Beogradska tvrđava u prošlosti, sadašnjosti i budućnosti, naučni skupovi knj. XXXVI, Odeljenje istorijskih nauka knj. 9, SANU, Beograd, str. 91-102*
- Papatzani, S., Dimitrakakis, E. 2019: A Review of the Assessment Tools for the Efficiency of Nanolime Calcareous Stone Consolidant Products for Historic Structures. *Buildings* 9, 235, DOI:10.3390/buildings911023
- Paradise, T.R. 2013: Tafoni and other rock basins. In: Shroder, J.F. (Ed.), *Treatise on Geomorphology, Vol 4, Elsevier, San Diego, USA, p. 111-126*
- Pavlović, P. 1890: Mediteranska fauna u Rakovici. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 2, p. 40-41
- Petković K., Marković B. 1951: Otrivska i baremska cefalopodska fauna iz glinovito laporovitih slojeva Straževice kao dokaz prisustva batijalnih tvorevina ovih odeljenja u okolini Beograda. *Geol. anali Balk. Pol. knj XIX, Beograd*
- Petković, V. 1925: Iz: Marković, B., Veselinović, M., Anđelković, J., Stevanović, P., Roglić, Č., Obradinović, Z. 1985: Tumač za list Beograd K34-113 (OGK 1:100000), Savezni geološki zavod SFRJ, Beograd, pp. 51
- Petrović, B.M. 1996: Upporedni biostratigrafski prikaz badena okoline Beograda i okoline Štubika. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 60, p. 61-70
- Petrović, M. 1962: Prilog poznavanju tortonskih foraminifera iz Beograda i bliže okoline. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 29, p. 28-38
- Petrović, M. 1970: Kredni i miocenski foraminiferi okoline Beograda. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 24, p. 191-209
- Petrović, M. 1987: Biostratigrafski prikaz badenskog kata okoline Beograda. *Geologija šire okoline Beograda, knj. 1 (geologija i geodinamika), Beograd, p. 172-194*
- Petrović, M. 1995: Nov prilog poznavanju zona *Ammonia beccarii* i *Porosonion granosum* Beograda. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 59/2, p. 61-68
- Petrović, M., 1985: Foraminiferske zone i loze badenskog kata okoline Beograda. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 49, str. 171-191
- Petrović, M., Šumar, M. 1990: Biostratigrafija sarmata okoline Beograda. XII Kongres geologa Jugoslavije, Ohrid, p. 162-173
- Pinter, F., Webber, J., Bajnóczy, B. 2008: Visualisation of ethyl silicate consolidant in pore space of porous building stones using microscopic methods. In: Török, Á., Vásárhelyi, B. (Eds.), *Mérnökgeológia-Kőzetmechanika oldalszám, p. 185-194*
- Pondelak, A., Kramar, S., Lesar Kikelj, M., Sever Škapin, A. 2017: In-situ study of the consolidation of wall paintings using commercial and newly developed consolidants. *Journal of Cultural Heritage* 28, p. 1-8
- Pondelak, A., Kramar, S., Ranogajec, J., Škrlep, L., Vucetić, S., Ducman, V., Sever Škapin, A. 2019: Efficiency of Novel Photocatalytic Coating and Consolidants for Protection of Valuable Mineral Substrates. *Materials* 2019, 12, 521, DOI:10.3390/ma12030521
- Popović, M. 2006: Beogradska tvrđava, 2. dopunjeno izdanje, Javno preduzeće Beogradska tvrđava, Arheološki institut, Zavod za zaštitu spomenika grada Beograda, Beograd, 335 str.

- Price, C. 2006: Consolidation. In: Henry, A. (Ed.), *Stone Conservation, Principles and Practice*, Taylor&Francis, London and New York, p. 101-126
- Price, C., Ross, K., White, G. 1988: A Further Appraisal of the 'Lime Technique' for Limestone Consolidation, Using a Radioactive Tracer. *Studies in Conservation*, Vol. 33, No. 4, p. 178-186
- Prieto, B., Silva, B. 2005: Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, p. 206-215
- Rakićević, T. 1960: *Klima Beograda*. Zbornik radova, Geografski institut PMF, sv. VII Beograd, str. 126-150
- Rakićević, T. 1991: *Savremeno otopljanje klime na primeru Beograda*. Zbornik radova, Geografski fakultet PMF, sv.37/38, Beograd, 1990/1991., str. 67-77
- Remmers.com, KSE 300 HV, Special, solvent-free strengthener for limestone on a silicic acid ester (KSE) base with special adhesion promoters. Technical Data Sheet [online] dostupno na: https://media.remmers.com/celum/export/documents/TM_0654_en_IN_131073.pdf [pristupljeno 28. 11.2018.]
- Remmers.com, KSE 300, Solvent-free stone strengthener on a silicic acid ester base. Technical Data Sheet, [online] dostupno na: <https://en.remmers.com/en/building-flooring-protection/conservation-restoration/stone-reinforcement/kse-300/p/000000000000072005> [pristupljeno 28. 11.2018.]
- Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E., Sebastian, E. 1999: Origins of honeycomb weathering: the role of salts and wind. *The Geological Society of America Bulletin* 111, p. 1250-1255
- Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E. 1996: Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *The Science of the Total Environment* 187, p. 79-91
- Rodriguez-Navarro, C., Suzuki, A., Ruiz-Agudo, E. 2013: Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation. *Langmuir* 36, p. 11457-11470, DOI:10.1021/la4017728
- Ropret, P., Legan, L., Retko, K., Spec, T., Pondelak, A., Skrlep, L., Sever Skapin, A. 2017: Evaluation of vibrational spectroscopic techniques for consolidants' penetration depth determination. *Journal of Cultural Heritage* 23, p. 148-156, DOI:10.1016/j.culher.2016.07.004
- Rouquerola, J., Avnir, D., Everett, D.H., Fairbndge, C., Haynes, M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. 1994: Guidelines for the Characterization of Porous Solids. In: Rouqurol, J., Rodriguez-Rcinoso, F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. (Eds.), *Characterization of Porous Solids III, Studies in Surphace Science and Catalysis*, Vol. 87, p. 1-9
- Ruffolo, S.A., Comite V., La Russa, M.F., Belfiore, C.M., Barca, D., Bonazza, A., Crisci, G.M., Pezzino, A., Sabbioni, C. 2015: An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources. *Science of the Total Environment* 502, p. 157-166
- Ruffolo, S.A., La Russa, M.F., Aloise, P., Belfiore, C.M., Macchia, A., Pezzino, A., Crisci, G.M. 2014: Efficacy of nanolime in restoration procedures of salt weathered limestone rock. *Appl Phys A* 114, p. 753-758, DOI: 10.1007/s00339-013-7982-y
- Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P., Rodriguez-Navarro, C. 2007: The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environ Geol* (52), p. 269-281

- Rundić, Lj. 2010: Geološki objekti i prirodni fenomeni kao integralni elementi geodiverziteta grada Beograda, Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, pp. 108
- Rundić, Lj., Ganić, M., Knežević, S., Radivojević, D., Radonjić, M. 2019: Stratigraphic implications of the Mio-Pliocene geodynamics in the area of Mt. Avala: new evidence from Torlak Hill and Beli Potok (Belgrade, Serbia). *Geologica Croatica*, 72 (2), p. 109-128
- Rundić, Lj., Knežević, S. 2017: The Miocene fossiliferous sites of the avala Mt. (Belgrade area, Serbia) and their importance. *Bulletin of the Natural History Museum*, 10, p. 29-41
- Rundić, Lj., Knežević, S., Vasić, N., Cvetkov, V., Rakijaš, M. 2011: New data concerning the Early Middle Miocene on the southern slopes of Fruška Gora (northern Serbia): A case study from the Mutalj open pit. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 72, p. 71-85
- Rundić, Lj., Potić, J. 2013: On the first finding of Pannonian Stage in the Vrdnik area (Fruška Gora). *Compte Rendus des Séances de la Société Serbe de Géologie, pour l'année 2013*, p. 13-22, Belgrade
- Salvadori, B., Dei, L. 2001: Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols. *Langmuir* 2001, 17, p. 2371-2374
- Sandrolini F., Franzoni E., Sassoni E., Diotallevi P.P. 2011: The contribution of urban-scale environmental monitoring to materials diagnostics: a study on the Cathedral of Modena (Italy). *Journal of Cultural Heritage* 12, p. 441-450, DOI: 10.1016/j.culher.2011.04.005
- Sassoni, E., Naidu, S., Scherer, G.W. 2011: The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *Journal of Cultural Heritage* 12, p. 346-355
- Scardino, A.J., Guenther, J., De Nys, R. 2008: Attachment point theory revisited: the fouling response to a microtextured matrix. *Biofouling* 24, p. 45-53
- Scardino, A.J., Harvey, E., De Nys, R. 2006: Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics. *Biofouling* 22, p. 55-60
- Scherer, G. W. 1992: Recent progress in drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147-148, p. 363-374, DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80645-3
- Scherer, G., Wheeler, G. 2009: Silicate Consolidants for Stone. *Key Engineering Materials*, 391, p. 1-25
- Schmid, H.P., Harzhauser, M., Kroh, A. 2001: Hypoxic Events on a middle Miocene Carbonate Platform of the Central Paratethys (Austria, Badenian, 14Ma). *Annales Naturhistorische Museum Wien*, 102A, pp. 1-50
- Schnepfleitner, H., Sass, O., Fruhmann, S., Viles, H., Goudie, A. 2016: A multi-method investigation of temperature, moisture and salt dynamics in tafoni (Tafraute, Morocco). *Earth Surf. Process. Landf.* 41, p. 473-485
- Schwarzans, W., Bradić, K., Rundić, Lj. 2015: Fish-otoliths from the marine-brackish water transition of Middle Miocene strata of Belgrade, Serbia. – *Paläontologische Zeitschrift*, 272, DOI: 10.1007/s12542-015-0272-6
- Searls, C., Wessel, D. 1995: Guidelines for Consolidants. *APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology*, 26(4), p. 41-44, DOI:10.2307/1504449
- Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A., Piçarra, S., Montemor, M. 2018: Challenges of Alkoxysilane-Based Consolidants for Carbonate Stones: From Neat TEOS to Multipurpose Hybrid Nanomaterials. In: Hosseini, M., Karapanagiotis, I. (Eds.) *Advanced Materials for the Conservation of Stone*, Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-319-72260-3_9

- Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A.P., Piçarra, S., Montemor, M.F. 2020: Alkoxysilane-based sols for consolidation of carbonate stones: Proposal of methodology to support the design and development of new consolidants. *Journal of Cultural Heritage* 43, p. 51-63
- Sepa.gov.rs. 2020: Agencija za zaštitu životne sredine, Izveštaji, Vazduh, [online] dostupno na: <http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=5000&id=1304&akcija=showDocuments&tema=Vazduh> [pristupljeno 05. 09. 2020.]
- Siedal, H., Siegesmund, S. 2014: Characterisation of Stone Deterioration on Buildings, In: Siegesmund, S., Snethlage, R. (Eds.), *Stone in Architecture, Properties, Durability*, Fifth edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 349-414.
- Siedel, S. 2018: Salt efflorescence as indicator for sources of damaging salts on historic buildings and monuments: a statistical approach. *Environmental Earth Sciences* 77:572, DOI 10.1007/s12665-018-7752-4
- Siedler, G., Vetter, S. 2013: Modern methods of documentation for conservation - digital mapping in metigo® MAP, Software for documentation, mapping and quantity survey and analysis, In: Rogerio-Candellera, M.A., Lazzari, M., Cano, E. (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, Taylor&Francis Group, London, p. 163-167
- Siegesmund S., Snethlage, R. (Eds.) 2014: *Stone in Architecture, Properties, Durability*, Fifth edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 550
- Siegesmund, S., Török, Á. 2014: Building stones. In: Siegesmund, S., Snethlage, R. (Eds.), *Stone in Architecture, Properties, Durability*, Fifth edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg p. 11-96
- Siegesmund, S., Weiss, T., Vollbrecht, A. 2002: Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies: introduction, In: *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*, Geological Society, London, Special Publications 205, p. 1-7
- Sl. glasnik RS, br. 71/94, Zakon o kulturnim dobrima Republike Srbije
- Slížková, Z., Frankeová, D. 2012: Consolidation of porous limestone with nanolime laboratory study. In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 22-26 October 2012
- Smith BJ, Srinivasan, S., Gomez-Heras, M., Basheer, P.A.M., Viles, H.A. 2011: Near-surface temperature cycling of stone and its implications for scales of surface deterioration. *Geomorphology* 130, p. 76-82
- Smith, B.J., Prikryl, R. 2007: Diagnosing decay: the value of medical analogy in understanding the weathering of building stones. Geological Society, London, p. 1-8
- Snethlage, R. 2005: Leitfaden zur Steinkonservierung, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart
- Snethlage, R., Wendler, E., Sattler, L. 1990: The application of laboratory processes and studies to real structures. In: *Proceedings of the Workshop Analytical Methodologies For The Investigation Of Damaged Stones*, Pavia
- Steiger, M., Asmussen, S. 2008: Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na₂SO₄-H₂O and the generation of stress. *Geochim.Cosmochim. Acta* 72, p. 4291-4306
- Steiger, M., Charola, A.E., Sterflinger, K. 2014: Weathering and Deterioration. In: Siegesmund, S., Snethlage, R. (Eds.), *Stone in architecture, Properties, Durability*, Fifth edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg p. 225-316

- Stevanović, P. 1959: Prinove za stratigrafiju i tektoniku neogena na teritoriji Beograda. Zap. Srp. geol. dr. za 1957. god. (Zbor 12. III. 1957). Beograd.
- Stevanović, P. 1970: Paleogeografsko-ekološke prinove iz tortona okoline Beograda. Bulletin of Serbian Academy of Science and Arts, 278, department of natural Science and Mathematics, 33, p. 1-26
- Stevanović, P. 1977: Miocen okoline Beograda. U: Petković, K. (ur.), Geologija Srbije II-3, stratigrafija kenozoik, Zavod za regionalnu geologiju i paleontologiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Beograd, str. 107-162
- Stevanović, P. 1988: Geološka osnova Beogradske tvrđave i njene okoline. U: Čubrilović, V. (ur.), Beogradska tvrđava u prošlosti, sadašnjosti i budućnosti, naučni skupovi knj. XXXVI, Odeljenje istorijskih nauka knj. 9, SANU, Beograd, str. 75-90
- Stošić, Lj. 1998: Emblematic Motives on Baroque Gates of Belgrade, Balcanica XXVIII, Beograd, p. 213-234
- Sun, X., Hou, Y. 2020. Experimental Investigation of the Macroscopic Behavior and Microstructure Property Evolution of Hardened Cement Consolidated Tailings. Minerals, 10, 6, DOI:10.3390/min10010006
- Svahn, H. 2006: Final Report for the Research and Development Project Non-Destructive Field Tests in Stone Conservation, Literature Study, Rapport från Riksantikvarieämbetet 2006:3, Riksantikvarieämbetet, Stockholm, pp. 63
- Szambelan, R. 2000: GIS And CAD Together as an Optimal Solution in Heritage Recording for Documentation, Research and Monitoring for Wall Paintings or Other Types of Artistically Valuable Surfaces. In: Schmid, W. (Ed.), GraDoc, Graphic documentation Systems in Mural Painting Conservation, p. 170-176
- Ševčík, R., Viani, A., Machová, D., Lanzafame, G., Mancini, L., Appavou, M.S. 2019: Synthetic calcium carbonate improves the effectiveness of treatments with nanolime to contrast decay in highly porous limestone. Scientific Reports 9:15278 , DOI: 10.1038/s41598-019-51836-z
- Škrlep, L., Pondelak, A., Škapin, A.S., Borstar, D. 2014: Method for Reinforcing Porous Construction Materials and Use Calcium Acetoacetate Solution to this Aim: International Application No. PCT/SI2014/000028. [S. 1.]: European Patent Office (EPO)(ISA/EP)
- Tabasso, M.L. 1995: Acrylic Polymers for the Conservation of Stone: Advantages and Drawbacks. APT Bulletin, Vol. 26, No. 4, Preservation of Historic Masonry, p. 17-21
- Tabasso, M.L., Simon, S. 2006: Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials. Reviews in Conservation, No. 7, p. 67-82
- Tasić, N. 1988: Praistorijske kulture na platou Beogradske tvrđave. U: Čubrilović, V. (ur.), Beogradska tvrđava u prošlosti, sadašnjosti i budućnosti, naučni skupovi knj. XXXVI, Odeljenje istorijskih nauka knj. 9, SANU, Beograd, str. 103-109
- Taylor, S.C., Hall, C. , Hoff, W.D., Wilson, M.A. 2000: Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. J. Colloid Interf. Sci. 224, p. 351-435
- Theodoridou, M., Dagrain, F., Ioannou, I. 2012: Correlation of stone properties using standardized methodologies and non-standardized micro-destructive techniques. In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 22-26 October 2012
- Thomachot-Schneider, C., Gommeaux, M., Fronteau, G., Oguchi, C.T., Eyssautier, S., Kartheuser, B. 2011: A comparison of the properties and salt weathering susceptibility of

- natural and reconstituted stones of the Orval Abbey (Belgium). *Environ Earth Sci* (63), p. 1447-1461, DOI: 10.1007/s12665-010-0743-8
- Tiano, P., Delgado Rodrigues, J., De Witte, E., Vergès-Belmin, V., Massey, S., Snethlage, R., Costa, D., Cadot-Leroux, L., Garrod, E., Singer, B. 2000: The Conservation of Monuments: A New Method to Evaluate Consolidating Treatments. *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, 6(2), p. 133-50
- Toljić, M. 2016. Tectonic evolution of the european margin and neotethys suture zone in the region of Belgrade (northern Šumadija-Serbia). *wSEAS Transactions on Environment and Development*, 12, p. 268-277
- Tomaselli, L., Lamenti, G., Bosco, M., Tiano, P. 2000: Biodiversity of photosynthetic microorganisms dwelling on stone monuments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, 251-258
- Török, A. and Rozgonyi, N. 2005: Morphology and mineralogy of weathering crusts on highly porous oolitic limestones, a case study from Budapest, *Environmental Geology* (2004) 46, p. 333-349, DOI: 10.1007/s00254-004-1036-x.
- Török, Á., 2003: Surface Strength and Mineralogy of Weathering Crust on Limestone Buildings in Budapest. *Building and environment* 38 (9), p. 1185-1192, DOI:10.1016/S0360-1323(03)00072-6
- Török, Á., Hajpál, M. 2005: Effect of temperature changes on the mineralogy and physical properties of sandstones. A laboratory study. *J. Restor. Build. Monum.* 4, p. 211-218
- Török, Á., Vásárhelyi, B. 2010: The influence of fabric and water content on selected rock mechanical parameters of travertine, examples from Hungary. *Engineering Geology* 115, p. 237-245, DOI: 10.1016/j.enggeo.2010.01.005
- Torraca, G. 2005: *Porous Building Materials: Material Science for Architectural Conservation*, Third edition, reprinted, ICCROM, Rome, pp. 149
- Tufegdžić, A. 2009: Palata u srpskom srednjovekovnom utvrđenom gradu XIV i XV veka. *Nauka & praksa* 12.2, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Univerzitet u Nišu, p. 37-40
- Tzavellos, S., Pesce, G.L., Wu, Y., Henry, A., Robson, S., Ball, R.J. 2019: Effectiveness of Nanolime as a Stone Consolidant: A 4-Year Study of Six Common UK Limestones. *Materials*, 12, 2673, DOI: 10.3390/ma12172673
- Unesco.org, 1994: The Nara Document on Authenticity, [online], dostupno na: <https://unesco.org/document/116018>, [pristupljeno 29.11.2018.]
- Unkašević, M. 1994: *Klima Beograda*, Naučna knjiga, Beograd, pp. 123
- Vásárhelyi, B. 2005: Statistical Analysis of the Influence of Water Content on the Strength of the Miocene Limestone. *Rock Mechanics & Rock Engineering* 38 (1), p. 69-76, DOI: 10.1007/s00603-004-0034-3
- VDI 3798, 1998: Untersuchung und Behandlung von immissionsgeschädigten Werkstoffen, insbesondere bei kulturhistorischen Objekten. Die graphische Dokumentation. *VDIRichtlinien*, p. 1-27
- Veljković-Zajec, K., Džodžo, R. 1951: Mikropaleontološka ispitivanja II mediteranskih slojeva u Velikom Mokrom lugu i Višnjici. *Glasnik SAN*, knj. III, sv. 1. Beograd
- Vergès-Belmin, V. (Ed.) 2008 : *Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns = Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre*. English-French ed. *Monuments & Sites* 15. Paris: ICOMOS (International Council on Monuments and Sites) and ISCS (International Scientific

Committee for Stone), Ateliers 30 Impression, Champigny/Marne, ISBN : 978-2-918086-00-0, pp.78

Vergès-Belmin, V. 1992: Repartition des sels et cartographie des altérations sur la façade de l'église Notre-Dame-La-Grande à Poitiers, France. In: Siegesmund, S., Weiss, Th. N., Vollbrecht, A. (Eds.), 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbon, p. 927-936

Vitry, V., Dagrain, F., Delaunois, F., Van Parys, L. 2011: Characterization of the consolidation effect of ethyl silicate on Maastricht limestone. In: ConserStone 2011 – Conservation of Stone Heritage Conference, Orléans, France

Vujičić-Vulović, M. 1970: Konzervatorsko-restauratorski radovi na Beogradskoj tvrđavi u periodu 1961-1968. godine - Beogradska tvrđava III. Saopštenja Zavoda za zaštitu spomenika kulture grada Beograda, sveska 8, p. 3-24

Vulović, M. 1972: Kapije Beogradske tvrđave, Godišnjak grada Beograda knj. XIX, str.157-212

Warscheid, T., Braams, J. 2000: Biodeterioration of stone: a review. International Biodeterioration & Biodegradation 46, p. 343-368

Weiss, N., Slavid, I., Wheeler, G. 2000: Development and assessment of a conversion treatment for calcareous stone. In: Fassina, V. (Ed.), Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 19-24 June 2000, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, p. 533-540

Weiss, G. 1992: Die eis- und salzkristallisation im porenraum von sandsteinen und ihre auswirkungen auf das gefüge unter besonderer berücksichtigung gesteinspezifischer parameter. Münchner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe B Allgemeine und angewandte geologie, vol 9. Pfeil, München

Wendler, E., Klemm, D., Snelthage, R. 1990: Consolidation and hydrophobic treatment of natural stone. In: Proceedings of the 5th International Conference on Durability of Building Materials and Components, Brighton, UK, 7–9 November 1990, Chapman & Hall: London, UK, p. 203-212

Wheeler, G. 2005: Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, Getty Publications, Research in Conservation Series, J. Paul Getty Trust, Los Angeles, pp. 196

Wheeler, G., Mendez-Vivar, J., Goins, E.S., et al. 2000: Evaluation of Alkoxysilane Coupling Agents in the Consolidation of Limestone. In: Fassina, V. (Ed.), Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 19-24 June 2000, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, p. 541-546

Wiedl, T., Harzhauser, M., Kroh, A., Ćorić, S., Piller, W. 2013: Ecospace variability along a carbonate platform at the northern boundary of the Miocene reef belt (Upper Langhian, Austria). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 370, p. 232-246

Wiedl, T., Harzhauser, M., Piller, W.E. 2012: Facies and synsedimentary tectonics on a Badenian carbonate platform in the southern Vienna Basin (Austria, Central Paratethys). Facies, 58, p. 523-548

Winkler E.M., 1994. Stone in Architecture, Properties, Durability. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, pp. 309

Winkler, E. 1997: Stone in Architecture: Properties, Durability. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 315, DOI: 10.1007/978-3-662-10070-7

Yang, C.C. 2006: On the relationship between pore structure and chloride diffusivity from accelerated chloride migration test in cement-based materials. Cem. Concr. Res., 36, p. 1304-1311

Yilmaz, E., Belem, T., Bussi re, B., Benzaazoua, M. 2011: Relationships between microstructural properties and compressive strength of consolidated and unconsolidated cemented paste backfills. *Cem. Concr. Comp.* 33, p. 702-715

Ziegenbalg, G., Piaszczyński, E. 2012: The combined application of calcium hydroxide nanosols and silicic acid ester – a promising way to consolidate stone and mortar. In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 22-26 October 2012

Ziegenbalg, G. 2008: Colloidal calcium hydroxide – a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. In: Lukaszewicz, E., Niemcewicz, P. (Eds.) *Proceedings of the 11th international congress on deterioration and conservation of stone*, 15-20 September 2008. Torun, Uniwersitet Mikolaja Kopernika, Torun, Poland, p. 1109-1115

Zornoza-Indart A., Lopez-Arce, P., 2019, Stone, in: Ghiassi, B., Lourenço, P., B., (eds.), *Long-term Performance and Durability of Masonry Structures, Degradation Mechanisms, Health Monitoring and Service Life Design*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Elsevier, pp. 59-74

Zornoza-Indart, A., L pez-Arce, P., G mez-Villalba, L.S., Varas-Muriel, M.J., Fort, R. 2012: Consolidation of deteriorated carbonate stones with Ca(OH)₂ nanoparticles. In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, 22-26 October 2012

Zornoza-Indart, A., L pez-Arce, P., Nuno, L., Sim o, J., Zoghلامي, K. 2016: Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants, *Construction and Building Materials* 116, p. 188-202, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.114

Zuena, M., Tomasin P, Francesca Alberghina M, Longo A., Marrale M., Gallo S., Zendri E. 2019: Comparison between mercury intrusion porosimetry and nuclear magnetic resonance relaxometry to study the pore size distribution of limestones treated with a new consolidation product. *Measurement* 143, p. 234-245

Žujović J. 1893: Kongeriska etaža u Rakovici. *Geol. anali Balk. pol. kaj.* IV, geol. zbor. Beograd

Žujović, J. 1886: Terti rformation. *Geologische Uebersicht des K nigreiches Serbien. Jahrbuch der k. k. geologische Eeichsanstalt.* I, p. 98-115

Žujović, J. 1889: Osnovi za geologiju kraljevine Srbije sa skicom geološke gradje. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 1, 130 str.

Ćelik, M.Y. 2017: Water absorption and P-wave velocity changes during freeze–thaw weathering process of crosscut travertine rocks. *Environ Earth Sci*, 76, p. 409

Arhiva ZZSKGB

Franković, 2009a: Izveštaj o pregledu stanja Kralj kapije na Kalemegdanu, 4 str.

Franković, 2009b: Izveštaj o praćenju stanja Kralj kapije na Kalemegdanu, 3 str.

Institut za puteve, 2009a: Izveštaj o ispitivanju uzoraka-kernova iz fasade unutrašnje Stambol kapije, KE-09-47-49

Institut za puteve, 2009b: Izveštaj o ispitivanju uzoraka-kernova sa Zindan kapije, KE-09-50-52

Matović, V. 2007a: Izveštaj o mapiranju kamenih blokova ugrađenih u fasade Mračne kapije, 18 str.

Matović, V. 2007b: Izveštaj o stanju kamena ugrađenog u Kralj kapiju, 64 str.

Matović, V. 2008: Izveštaj o mapiranju kamenih blokova fasada lapije Karlo VI, 24 str.

Matović, V. 2012: Elaborat o vrsti i stepenu oštećenja ugrađenih kamenih blokova u Leopoldovoj kapiji na Beogradskoj tvrđavi, 41 str.

23. LISTA KORIŠĆENIH SIMBOLA I SKRAĆENICA

- ρ_b – prividna zapreminska masa
 ΔE^* – promena boje prema sva tri parametra u okviru $L^*a^*b^*$ sistema CIE (International Commission on Illumination)
 ρ_r – stvarna zapreminska masa
 a^* – parameter boje u opsegu zeleno-crveno u sistemu prema CIE (International Commission on Illumination)
 A_b – upijanje vode pri atmosferskom pritisku
AR – algalni *rudstone*
 b^* – parameter boje u opsegu plavo-žuto u sistemu prema CIE (International Commission on Illumination)
BSE – povratno rasuti elektroni
BT – Beogradska tvrđava
C – koeficijent kapilarnog upijanja vode
C – konsolidant CaLoSil E25 (nano-kreč)
CFW – konsolidant Ca-acetoacetat
D – srednji prečnik pora
 D_c – kritični prečnik pora
 DI_{lin} – linearni indeks oštećenja
 DI_{prog} – progresivni indeks oštećenja
 D_u – ulazni prečnik pora
E – dinamički (Jungov) modul elastičnosti
G – *grainstone*
HV – konsolidant Remmers KSE 300 HV (alkoksisilan)
ICOMOS – Međunarodni savet za spomenike i spomeničke celine (*International Council on Monuments and Sites*)
JI – jugoistok
KSE – konsolidant Remmers KSE 300 (alkoksisilan)
 L^* – parameter svetline u sistemu prema CIE (*International Commission on Illumination*)
MIP – živina porozimetrija
MTMOS – metiltrimetoksisilan
PE – polietilen
pH – mera aktivnosti vodonikovih jona (H^+) u rastvoru koja određuje kiseli ili bazni karakter rastvora
PP – ukupna površina pora
R – jednoaksijalna čvrstoća na pritisak
RH – relativna vlažnost vazduha
 Sc – zapreminsko učešće familije pora sa prečnicima većim od kritičnog prečnika
SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija
STT – *Scotch Tape Test* (ispitivanje površinske dekohezije kamena)
 S_u – zapreminsko učešće familije pora sa prečnicima većim od prečnika ulaznih pora
SZ – severozapad
T – temperatura
TEOS – tetraetoksisilan
TEOS-MTEOS – tetraetoksisilan-metiltrioksisilan
 V_p – brzina prostiranja longitudinalnih talasa

V_s – brzina prostiranja transverzalnih talasa

W_c – količina kapilarno apsorbovane vode u intervalu 24 h

XRD – rendgenska ispitivanja

ZZSKGB – Zavod za zaštitu spomenika kulture grada Beograda

μ_{dyn} – dinamički Poasonov koeficijent

P_o – otvorena poroznost

P_t – ukupna poroznost

Maja (Zlatko) Franković

Biografija

Maja Franković, rođena je u Beogradu gde je završila osnovnu i srednju školu. Osnovne akademske studije upisala je školske 1997/98. godine na Akademiji za umetnost i konzervaciju pri Bogoslovskom fakultetu SPC u Beogradu, odsek Konzervacija i restauracija, a diplomirala je 2002. godine sa temom rada „Restauratorsko-konzervatorski radovi na spomenicima Stevanu St. Mokranjcu i vojvodi Mišiću“. Magistarske studije je upisala školske 2005/06. godine na Univerzitetu umetnosti u Beogradu, Fakultetu primenjenih umetnosti, Odseku za konzervaciju i restauraciju. Studije je završila 2009. godine odbranom magistarskog rada sa temom „Konzervacija dislociranih mozaika“. Specijalističku obuku iz oblasti konzervacije antičkog mozaika obavila je u Muzeju antike u Arlu, u Francuskoj, u trajanju od 5 meseci, tokom 2002. i 2004. godine. Imala je i nekoliko studijskih boravaka na kojima je pohađala sertifikovane seminare i treninge koji su bili vezani za područje njenog istraživanja, odnosno konzervaciju kamena, među kojima se ističu ICCROM-ovi kursevi „Arheološka konzervacija u Jugoistočnoj Evropi“ i „Međunarodni kurs konzervacije kamena“. Školske 2013/2014. godine, upisala je doktorske studije na Univerzitetu u Beogradu - Rudarsko-geološkom fakultetu, na studijskom programu – Geologija, u toku kojih je ispite položila sa prosečnom ocenom 9,87.

Od 2005. do 2009. godine bila je zaposlena u Narodnom muzeju u Beogradu, na mestu konzervatora, a u periodu 2009-2021. godine, u Centralnom institutu za konzervaciju u Beogradu, prvo na radnom mestu konzervatora, zatim višeg konzervatora od 2011. godine i rukovodioca Centra za konzervaciju-restauraciju od 2015. godine, kada je imenovana i za člana Upravnog odbora. Stručno zvanje konzervatora savetnika stekla je 2018. godine, a od februara 2021. godine, ponovo je zaposlena u Narodnom muzeju u Beogradu. Kao stručni konsultant, bila je angažovana od strane Zavoda za zaštitu spomenika kulture grada Beograda na više projekata konzervacije i restauracije Beogradske tvrđave. Značajno stručno i naučno iskustvo i rezultate postigla je učešćem u preko 25 projekata konzervacije kamena i mozaika u zemlji i regionu, na kojima je bila odgovorni konzervator i rukovodilac projekta.

Učestvovala je na brojnim naučnim i stručnim konferencijama iz oblasti konzervacije kamena i mozaika u zemlji i inostranstvu na kojima je prezentovala rezultate svojih istraživanja. Autor je i koautor dva naučna rada publikovana u stranim časopisima koji se nalazena SCI listi, dva rada u vrhunskim časopisima nacionalnog značaja, deset radova u saopštenjima sa međunarodnih skupova štampanih u celini i dva u izvodu. Kao član istraživačke grupe, učestvovala je u bilateralnom projektu Srbija – Francuska „Uticaji maltera kao materijala za restauraciju na kamene spomenike kulturnog nasleđa Srbije“ (Effects of mortar as repairing material on stone monuments of Serbian cultural heritage), EGIDE - Pavle Savić, 2014-2016. Koautor je SEE Mosaics projekta – regionalne mreže stručnjaka formirane sa ciljem da se ojača saradnja na poljima obuke konzervatora, konzervacije i prezentacije mozaika u Jugoistočnoj Evropi, član je Međunarodnog komiteta za konzervaciju mozaika (ICCM) i Nacionalnog komiteta ICOM-a Srbije.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Маја Франковић
Број индекса G807/13

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Физичко-хемијско распадање кречњака уграђених у објекте Београдске тврђаве и могућност консолидације

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Маја Франковић

Број индекса G807/13

Студијски програм Геологија

Наслов рада Физичко-хемијско распадање кречњака уграђених у објекте Београдске тврђаве и могућност консолидације

Ментор др Весна Матовић, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Физичко-хемијско распадање кречњака уграђених у објекте Београдске тврђаве и могућност консолидације

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање. Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за којусам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – безпрерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца недозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално– без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца недозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално– делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца недозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.