

## Vpliv mineralne sestave in strukture na obstojnost apnencev kot naravnega kamna

### The weathering durability of limestones as a function of their mineral composition and texture

SIMONA JARC, BREDA MIRTič

Oddelek za geologijo, NTF, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, Ljubljana, Slovenija;  
E-mail: simona.jarc@ntfgeo.uni-lj.si

Received: October 17, 2004 Accepted: November 24, 2005

**Izveček:** Določali smo vpliv mineralne sestave nekaterih vrst slovenskih apnencev na njihovo uporabno vrednost. Vzorci so bili izbrani iz nekaterih aktivnih in občasno delujočih kamnolomov apnenca: iz Hotavelj, Lesnega Brda, Drenovega Griča in Lipice. Odvzeti so bili vzorci sveže kamnine in že prepereli vzorci iz opuščenih delov kamnoloma, ki so bili okoli trideset let izpostavljeni vremenskim pogojem in delovanju različnih organizmov. Mineralna sestava je bila določena s pomočjo rentgenske difrakcije in vrstičnega elektronskega mikroskopa. S primerjavo površin svežih in že nekoliko preperelih vzorcev smo opazovali učinke preperevanja; predvsem gre za raztapljanje kamnine, vpliv insolacije in delovanja organizmov. Pogosto se različni načini preperevanja prepletajo in so medsebojno odvisni, tako da njihovih učinkov ne moremo razlikovati. Obstojnost kamnine je odvisna predvsem od strukture apnenca, ki jo pogojujeta način nastanka in vrsta diagenetskih procesov, in ne toliko od same mineralne sestave.

**Abstract:** The influence of the mineral composition on weathering durability of some Slovenian building limestones has been investigated. Samples were taken from some active or occasionally active quarries: Hotavlje, Lesno Brdo, Drenov Grič and Lipica. The comparison between fresh limestone samples and about 30 years weathered samples was made. The mineral composition was determined by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The combine effects of weathering, such as dissolution, insolation and biological activity, have been documented. The weathering durability is above all the result of limestone texture, therefore the origin and diagenetic processes play more important role than mineral composition itself.

**Ključne besede:** apnenc, mineralna sestava, vrstični elektronski mikroskop (SEM), preperevanje

**Key words:** limestone, mineral composition, scanning electron microscope (SEM), weathering

## UVOD

Kalcitne in dolomitne kamnine predstavljajo dobro desetino vseh sedimentnih kamnin (MORSE & MACKENZIE, 1990), v Sloveniji pa zavzemajo karbonatne kamnine skoraj

polovico ozemlja, samo apnenci okoli 35 % (GAMS, 1974). Z apnenci se srečujemo praktično na vsakem koraku. Opazujemo jih v njihovem naravnem okolju ali pa kot gradbene in okrasne elemente, tu pa se nujno pojavi vprašanje njihove obstojnosti. Glavni

dejavnik obstojnosti kamnine je njena sestava. Apnenci imajo enostavno kemično in mineralno sestavo, kljub temu pa obstajajo med njimi velike razlike v obstojnosti in uporabni vrednosti. Izbrani slovenski apnenci so razmeroma čisti; vsebujejo preko 91 mas.%  $\text{CaCO}_3$ .

Z elektronskim mikroskopom opazujemo obliko mineralov, strukturo, vezivo v kamninah veliko bolj natančno kot z optičnim mikroskopom. Omenjene lastnosti močno vplivajo na obstojnost kamnine. Elektronski mikroskop se zelo veliko uporablja prav za opazovanje preperelih površin kamnin (VILES & MOSES, 1998).

## PREISKOVANE VRSTE APNENCEV

Apnenec iz Hotavelj je cordevolske starosti, izrazito pisan in mineralno nehomogen. Kamnino po Folku imenujemo intrabio-mikrosparit (BILBIJA & GRIMŠIČAR, 1987, RAMOVŠ, 1987). Obarvanost hotaveljskega apnenca je posledica določenih primesi, to pomeni, da se kemična in mineralna sestava nekoliko spreminjata, zato smo poskušali dobiti čimbolj enakomerno obarvane vzorce apnenca. Ločili smo tri barvne različke: sivega (v nadaljevanju ga označujemo kot HS, rožnatega (HR) in rdečega (HRd). Zaradi pogostih leč ali plasti nekarbonatnega materiala v hotaveljskem apnencu smo le-te poskušali analizirati kot samostojni vzorec (HV).

Pisani apnenec z Lesnega Brda je po nastanku, starosti, sestavi in lastnostih skoraj enak hotaveljskemu (MIRTIČ ET AL, 1999). Tudi lesnobrdski apnenec je zelo pisan, od sive do rožnate barve, sivega različka je relativno manj, zato smo v preiskavah

uporabili samo rožnati različek (LBRd). Črni karnijski apnenec z Drenovega Griča (vzorec DGC) je nekoliko mlajši od pisanega cordevolskega apnenca z Lesnega Brda.

V Lipici ločimo glede na velikost skeletnega drobirja dve vrsti apnenca, enotni in rožasti. V obeh primerih gre za rekrystalizirana biomikritna apnenca zgornjekredne starosti, ki se razlikujeta v teksturi. To razlikovanje, ki ga uporabljajo v kamnarski industriji, smo ohranili: vzorec enotnega apnenca označujemo kot LiU, vzorec rožnatega apnenca kot LiF (JARC, 1996, JARC, 2000).

## METODE DELA

Kemično analizo preiskovanih apnencev so opravili v laboratoriju ACME v Kanadi. Določili so količino  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Sr, žarilno izgubo (LOI – loss of ignition) z metodo induktivno vezane plazme emisijske spektrometrije (ICP-ES), celotni ogljik in žveplo pa z Leco (ACME, 1999). Za silikatno analizo so 0,2 g vzorca talili z 1,2 g  $\text{LiBO}_2$  in raztopili v 100 ml 5 %  $\text{HNO}_3$ . Žarilno izgubo (LOI) so določili glede na spremembo mase vzorca po 1 uri žganja pri temperaturi 1000 °C. Rezultati kemične analize so v tabeli 1.

Difraktogrami vseh vzorcev so bili posneti na rentgenskem difraktometru Philips, na Oddelku za geologijo. Pogoji snemanja so bili naslednji: sevanje  $\text{Cu}_K\alpha$ , Ni filter, napetost 40 kV, tok 20 mA, hitrost snemanja 2,5°/minuto, območje snemanja 2 $\theta$  od 2° do 70°. Z metodo rentgenske difrakcije so bili v vzorcih določeni sledeči minerali:

**Tabela 1.** Kemična sestava vzorcev. Količine oksidov, žarilne izgube (LOI), ogljika in žvepla so v masnih odstotkih, stroncija v ppm.

**Table 1.** Chemical composition of investigated samples. All oxides, carbon, sulfur and loss of ignition content are in %, strontium in ppm.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sr	LOI	C/TOT	S/TOT
HS1	0,21	0,17	0,05	0,91	54,91	0,03	<0,04	0,01	0,04	0,02	0,004	101	43,6	11,8	0,01
HS1p	0,38	0,15	0,05	0,94	54,56	<0,01	<0,04	<0,01	0,02	0,02	0,004	100	43,7	11,4	0,01
HS2	0,31	0,17	0,07	0,69	55,42	0,02	0,04	0,01	0,03	0,02	0,003	98	43,2	11,7	0,01
HR1	1,12	0,48	0,21	0,67	53,85	0,04	0,12	0,01	0,05	0,03	0,002	96	43,4	11,6	0,01
HR2	1,33	0,64	0,24	0,62	54,03	0,02	0,19	0,02	0,04	0,03	0,001	95	43	11,4	0,01
HRd1	0,58	0,31	0,59	0,52	54,24	<0,01	0,06	0,01	0,04	0,05	0,006	99	43,6	11,3	0,01
HRd2	0,84	0,42	0,75	0,45	54,08	0,04	0,12	0,01	0,03	0,05	0,006	94	43,1	11,5	0,01
HRd2p	0,95	0,42	0,72	0,46	54,16	<0,01	0,12	<0,01	0,02	0,05	0,003	95	43,1	11,5	0,01
HRd3	0,83	0,42	0,79	0,47	54,49	0,01	0,1	0,01	0,01	0,05	0,001	96	42,9	11,8	0,01
HV1	17,29	8,36	5,91	5,09	29,75	0,03	3,07	0,18	0,05	0,08	0,01	59	30,2	7,61	0,01
HV2	18,44	8,77	6,09	4,78	28,96	0,01	3,26	0,19	0,07	0,08	0,01	55	29,4	7,07	0,03
LBRd1	1,26	0,77	0,29	0,42	54,00	0,03	0,12	0,04	0,08	0,01	0,003	133	42,9	11,2	0,01
LBRd2	1,66	0,99	0,34	0,44	53,82	0,02	0,18	0,04	0,01	0,01	0,005	110	42,5	11,4	0,01
DGC1	1,47	0,77	0,51	0,83	51,75	0,03	0,12	0,03	0,02	0,01	0,004	972	44,4	13,1	0,23
DGC2	1,73	0,88	0,82	0,77	51,00	0,05	0,11	0,04	0,01	0,01	0,002	1055	44,5	14,2	0,37
LiU1	<0,02	0,12	0,07	0,35	55,63	0,02	<0,04	0,01	0,01	<0,01	0,001	189	43,7	11,7	0,01
LiU2	0,02	0,1	0,1	0,3	55,96	0,01	0,04	0,02	0,03	<0,01	0,01	188	43,4	11,7	0,03
LiF1	<0,02	0,09	0,07	0,31	55,76	0,03	<0,04	0,01	0,03	<0,01	0,004	261	43,6	11,6	0,01
LiF2	<0,02	0,08	0,09	0,28	56,03	0,02	<0,04	<0,01	0,02	<0,01	0,006	220	43,4	11,7	0,04

- Hotavlje sivi (HS1, HS2): kalcit, dolomit, vermikulit, muskovit.
- Hotavlje rožnati (HR1, HR2): kalcit, muskovit.
- Hotavlje rdeči (HRd1, HRd2, HRd3): kalcit, muskovit, pirit, vermikulit.
- Hotavlje vložki (HV1, HV2): kalcit, klorit, hematit, dolomit, muskovit.
- Lesno Brdo (LBRd1, LBRd2): kalcit, klorit, muskovit.
- Drenov Grič (DGC1, DGC2): kalcit, klorit, kremen.
- Lipica enotni (LiU1, LiU2): kalcit, klorit.
- Lipica rožasti (LiF1, LiF2): kalcit, klorit.

Pripravo vzorcev in samo mikroskopiranje na vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM) smo opravili na Inštitutu Jožef Stefan. Vzorce smo spolirali z diamantno pasto granulacije 0,25 mm in jih neparili z

grafitom. Na posameznih mestih smo s pomočjo odbitih elektronov skušali ugotoviti elementno sestavo.

Površine svežih in preperelih vzorcev smo opazovali s pomočjo sekundarnih elektronov. Prepereli vzorci so bili odvzeti na površini opuščenih delov kamnolomov, kjer so bili okoli 30 let izpostavljeni naravnim procesom preperevanja. Vzorcev nismo spolirali, predhodno smo jih samo ultrazvočno očistili, zvakumirali in neparili z grafitom in zlatom.

## REZULTATI IN RAZPRAVA

V apnencu iz Hotavelj prevladujejo euhedralna romboedrska zrna kalcita z gladkimi ploskvami, velikosti okoli 10 mm. Na posameznih mestih jih sekajo večje žile

in leče drobnozrnatega kalcita, glinenih mineralov, glincev (ortoklaz in albit) ter pirita. Te minerale smo potrdili tudi z elementno analizo.

**Sivi različek hotaveljskega apnenca** ima največ MgO, ki pa kljub vsemu ne presega 1 mas.%, kar ustreza približno 0,6 mas.% magnezija (tabela 1). Z rentgensko difrakcijo smo zasledili tudi dolomit. Velikost kalcitnih sparitnih kristalov je v povprečju okoli 20 nm. Gre za zelo čist  $\text{CaCO}_3$ , ki vsebuje le okoli 0,36 mas.% magnezija. Količina magnezija je tako majhna, da ne moremo ugotoviti, ali je enakomerno razporejen v kalcitni rešetki ali je koncentriran na posamezna področja. Na redkih mestih opazimo več kot 100 nm velika sparitna zrna, ki niso homogena, vsebujejo nekoliko več magnezija (okoli 0,73 mas.%). Razporeditev z magnezijem bogatejših delov je popolnoma naključna čez celoten presek preiskovanega vzorca in jo lahko opazujemo le, če je sparitni kristal dovolj velik. Pri kristalih manjših dimenzij pa dobimo le povprečno količino magnezija (0,36 mas.%). Apnenec je malo porozen, gre za zaprto poroznost, pore pa dobimo na mejah posameznih sparitnih polj. Vzorec je zelo nehomogen. Takoj, ko je poroznost nekoliko večja, so v apnencu tudi glineni minerali. Z uporabljenimi metodami ne moremo ugotoviti načina nastanka glinenih mineralov: lahko predstavljajo netopne ostanke, nastale pri raztapljanju apnenca zaradi delovanja pornih in meteornih vod, ali so sekundarnega nastanka. Oblika por pa kaže, da litifikacija kamnine še ni popolna. Elementarna analiza glinenih mineralov pokaže natrij, magnezij, aluminij in silicij ter kisik (glinene minerale vermikulitove skupine je pokazala tudi rentgenska

difrakcija); natančnejša kvalitativna analiza glinenega minerala je nemogoča, ker so kristali premajhni in okolica moti.

Analiza površine **rdečega hotaveljskega različka** pokaže, da je količina magnezija v celotnem vzorcu približno enaka (približno 0,27 mas.% Mg). Apnenec je, kljub majhni količini železa (0,33 mas.%), intenzivno obarvan. Rdeči različek hotaveljskega apnenca ima med vsemi vzorci največ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tabela 1). Z rentgensko analizo smo ugotovili prisotnost pirita, vendar ga pod elektronskim mikroskopom nismo zasledili. Prav tako nismo opazili glinenih mineralov. Poleg karbonatnih mineralov pa so v vzorcu tudi nepravilno oblikovana, približno 70 nm velika kremenova zrna.

Glede na rezultate rentgenske difrakcije ima **rožnati različek hotaveljskega apnenca** najmanj pestro sestavo. Sparitni deli se menjavajo z bolj poroznimi in z magnezijem nekoliko bogatejšimi mikritnimi deli. Mikritni deli vzorca imajo tudi več drobnih glinenih mineralov (sestave magnezij, kalij, aluminij, silicij in kisik) in podolgovate kristale muskovita. Poleg omenjenih elementov je v vzorcu tudi železo, ki povzroča značilno obarvanost tega hotaveljskega različka. Sparitni deli pripadajo čistemu  $\text{CaCO}_3$ , magnezija ne zaznamo. Poleg kalcita in muskovita pa smo pod elektronskim mikroskopom opazili majhna, nekaj 10 nm velika, nepravilna kremenova zrna in večja, do 150 nm velika zrna kalijevega glinenca.

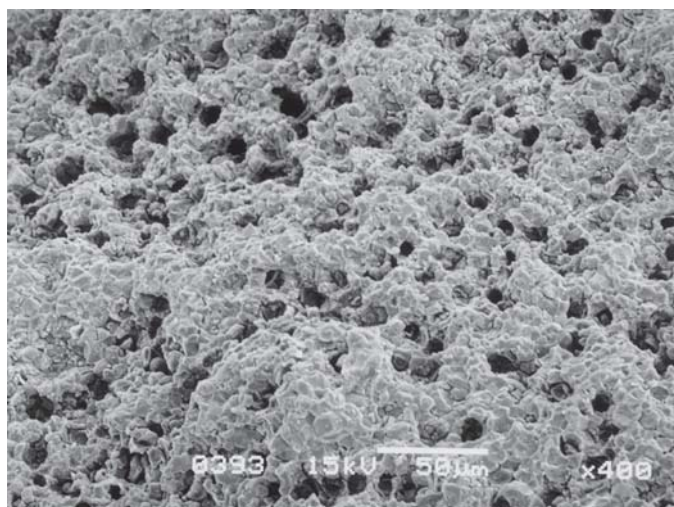
Opazovanje **vzorca HV** pod optičnim mikroskopom pokaže večja sparitna polja (800 nm) relativno čistega kalcita, ki so med seboj ločena z velikimi razpokami. Te so zapolnjene z glinenimi minerali, sekun-

darnim karbonatom in železovimi minerali. V sparitu dobimo nepravilno oblikovana zrna kremenca (80 nm), podolgovata zrna muskovita in pirit. V vezivu prevladujejo glineni minerali, muskovit, veliko je tudi železa. Če elementarno analizo primerjamo z rezultati rentgenske difrakcije, je železo vezano na hematit, ki to vezivo značilno obarva. Poleg kalcitnih kristalov so v vzorcu tudi lepi kristali 900 nm velikega conarnega dolomita. Verjetno gre za poznodiagenetski dolomit. Conarnost ni rezultat različne sestave; razmerje magnezija in kalcija je povsod približno enako, 1:3. Razlika je torej v optični orientaciji dolomita. Sklepamo, da gre za sintaksialni dolomitni cement, ki je precipitiral v okolni prazni prostor, ki je nastal s predhodnim raztapljanjem  $\text{CaCO}_3$  (KRINSLEY ET AL., 1998).

Opazovanje obrusov pokaže, da barvnih različkov **hotaveljskega apnenca** med seboj ne moremo ločiti. Izstopa le različek HV, kar

pa je razumljivo, saj je tudi kemično in mineraloško popolnoma drugačen. Površina preperlega apnenca ima popolnoma drugačen videz (slika 1). Že pri majhni povečavi lahko opazimo pore, ki jih pri svežem vzorcu apnenca še nismo opazili. Nekatere pore imajo obliko kalcitnih zrn. V takšnih primerih so nastale pore lahko rezultat fizikalnega preperavanja: temperaturne razlike in zmrzali so razrahljale vezi med kristali, zrno pa je izpadlo. Močno je tudi biogeno preperavanje. Izrazito okrogle pore so nastale z vrtnjem organizmov v substrat. Gre torej za kombinacijo kemičnega, fizikalnega in biogenega preperavanja (SUMMERFIELD, 1994).

Naravne vode imajo navadno rahlo kisel do rahlo alkalen pH (FORD & WILLIAMS, 1994, DREVER, 1997). V tem območju je raztapljanje omejeno predvsem s hitrostjo reakcij na površini trdne faze in ne toliko s hitrostjo izmenjave ionov med trdno fazo in



**Slika 1.** Preperela površina vzorca apnenca iz Hotavelj (HR). Izrazito okrogle pore so rezultat vrtnja organizmov.

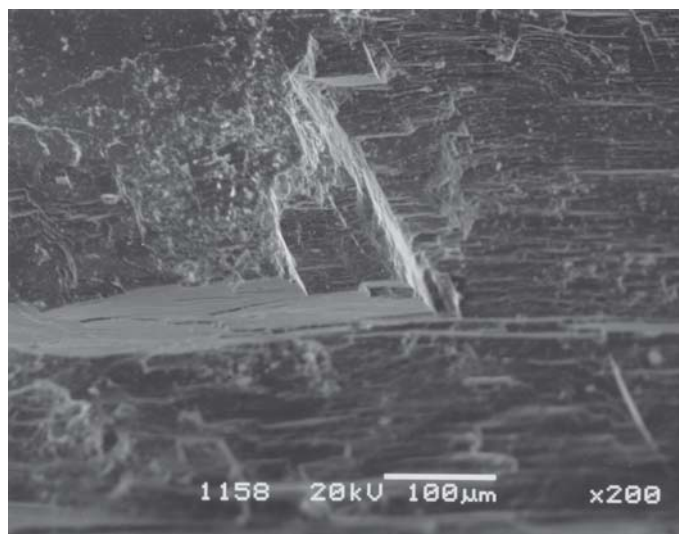
**Figure 1.** Weathered surface of the Hotavlje limestone (HS). Rounded pores are the result of biogenic activity.

raztopino (MORSE, 1983). Kadar je raztapljanje odvisno predvsem od reakcij na površini, je rezultat povečan relief trdne faze. Raztapljanje v tem primeru poteka namreč samo na nekaterih mestih na površini. Na večjih kalcitnih kristalih lahko opazujemo primer takšnega raztapljanja vzdolž razkolnih ploskev (slika 2), ki predstavljajo mesta povečane reaktivnosti. Če pa je hitrost raztapljanja omejena s hitrostjo transporta izmenjave ionov med trdno fazo in okolno raztopino, torej z difuzijo, je navadno raztapljanje na površini bistveno hitrejše in enakomernejše, posledica je obljenje površine (BERNER, 1981, MORSE, 1983).

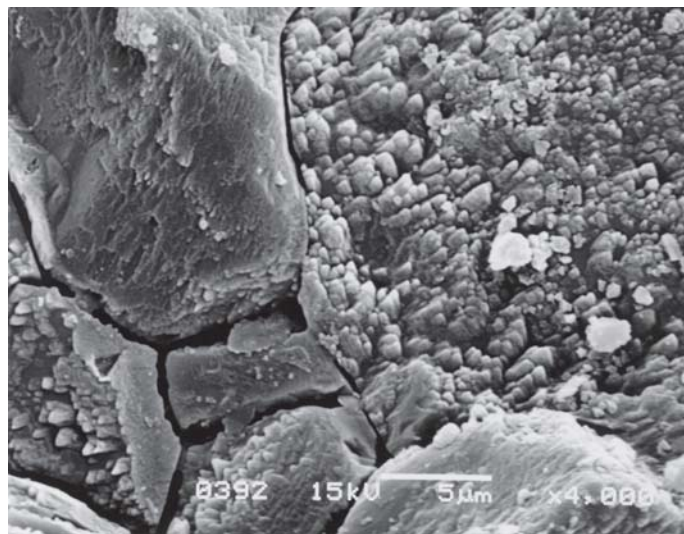
Primer selektivnega raztapljanja prikazuje slika 3. Površina večjega kalcitnega kristala ni ravna, temveč ima luskast videz. Tudi meje med posameznimi zrni so vse bolj izrazite, razpoke se širijo, obenem je močnejši vpliv fizikalnega preperevanja in končni učinek je izpad celega kalcitnega kristala, nastala pora ima obliko karbonatnega zrna. Elementna

analiza je pokazala, da je v kalcitu tudi manjši delež magnezija. Kvantitativne analize sestave na nepoliranih vzorcih niso pravilne, saj so odboji elektronov tudi posledica reliefa in ne le elementne sestave. V obravnavanem primeru lahko govorimo le o kalcitu z manjšim deležem magnezija. Obenem z raztapljanjem prihaja tudi do obarjanja; na površini večjih kalcitnih zrn opazujemo drobne, pod 5 mm velike kristale kalcita.

Še večji je vpliv preperevanja na bolj mikritnem delu hotaveljskega apnenca; zaobljenost kristalov je večja, topografija je še izrazitejša. Mikrit ima večjo specifično površino kot sparit in je zato tudi bolj reaktiven. Topnost minerala narašča eksponentialno z njegovo specifično površino (MORSE & MACKENZIE, 1990). Drobni delci se raztapljajo drugače kot veliki, manjša zrna se lahko adhezivno vežejo na večja in tako preprečujejo njihovo raztapljanje (MACKENZIE ET AL., 1983). Zelo pomembna je tudi heterogenost velikosti



**Slika 2.** Raztapljanje vzdolž razkolnih ploskev (vzorec HV).  
**Figure 2.** Dissolution on cleavage planes (sample HV).



**Slika 3.** Večje kalcitno zрно ima luskast videz, ki je posledica selektivnega raztapljanja. Mikritni deli so bolj prizadeti in gradijo nižje dele površine (vzorec HS).

**Figure 3.** As a result of selective dissolution the surface of bigger calcitic grain is rough. Micrite is even more weathered and is found on concave parts of the sample (sample HS).

mineralnih zrn. Čim večje so razlike velikosti zrn v strukturi, hitreje poteka raztapljanje. Tako je biomikrit bolj topen kot čisti mikrit. Najbolj topni so biomikritni apnenci, hitrost raztapljanja pa se bistveno zmanjša, če jih sestavlja več kot 40 do 50 % sparita (FORD & WILLIAMS, 1994).

Obnašanje kamnine v vlažnem okolju je v splošnem določeno z mikrostrukturo, še posebej s strukturo por (MENG, 1992). Pri študiju preperevanja kamnin je pomembna t.i. efektivna velikost por (to so tiste pore, ki so pomembne za transport vode v kamnini). Voda povzroča tako kemijsko kot fizikalno razpadanje (AMOROSO & FASSINA, 1983). Kamnina, izpostavljena fizikalnemu razpadanju, je bolj podvržena tudi večjim kemičnim in biološkim spremembam, ker povečana površina in olajšan dostop zraku, vodi in drugim snovem, pomeni intenzivnejše kemične reakcije. Velika razpokanost

kamnine torej močno pospeši preperevanje in tako zmanjšuje njeno obstojnost.

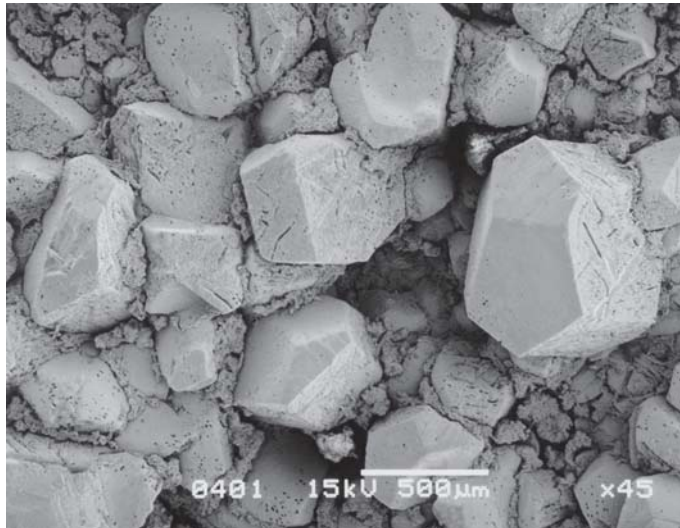
V **lesnobrdskem apnencu** opazujemo polja sparita, ki jih sekajo številne žilice in žile, zapolnjene z glinenimi minerali (klorit) in muskovitom ter kremenom, elementarna analiza je pokazala, da je poleg kalija, magnezija, aluminja, silicija in kisika tudi železo, ki daje kamnini barvo, z elementno analizo pa smo ugotovili tudi malo fosforja. Lahko je detritičnega ali organskega izvora. Tudi kemična analiza vzorca LBRd pokaže nekoliko povečano količino  $P_2O_5$  (0,08 mas.%) glede na ostale vzorce. Na posameznih mestih najdemo lepe kristale apatita, velikosti 10  $\mu m$ , ki je najverjetnejši vzrok za povečano količino fosforja v vzorcu. Tudi v tem vzorcu je količina magnezija v sparitu premajhna, da bi lahko ločili mesta s povečano koncentracijo magnezija od mest čistega  $CaCO_3$ .

Površine subhedralnih kalcitnih zrn, velikosti 5 mm, so gladke, ravne, poroznost je zelo majhna. Na posameznih mestih v lesnobrdskem apnencu opazimo zelo velike (celo več kot 500  $\mu\text{m}$ ) kristale kalcita, ki so praktično nepoškodovani (slika 4), mikritni deli so bolj prizadeti in gradijo nižje dele površine. Najbolj intenzivno je raztapljanje na mejah zrn, velja: čim manjši so delci, večja je specifična površina, večje je raztapljanje. Raztapljanju so močno izpostavljene razkolne razpoke in razpoke nastale zaradi tektonskih procesov (slika 5). Okrogle pore (nimajo oblike kalcitnih kristalov) so rezultat vrtnanja organizmov v substrat. Raztapljanje je bolj intenzivno vzdolž že obstoječih razpok kot vzdolž razkolnih ploskev.

Relief apnenca je posledica različne velikosti kalcitnih zrn; dvignjeni deli so bolj debelozrnati in so manj prizadeti kot

konkavni deli na površini vzorca. Le-ti so zgrajeni iz drobnih, navadno z nečistočami bolj bogatih kalcitnih kristalov. Nepravilnosti in primesi v kalcitni rešetki povzročajo napetosti v strukturi, kar povzroča večjo nestabilnost mineralne faze. Sistem teži k zmanjšanju te energije (WENK ET AL., 1983), torej so ta mesta bolj dovzetna za raztapljanje. Proces raztapljanja se izmenjujejo z vmesnimi fazami precipitacije mineralov. Novonastali minerali so navadno zelo drobnozrnati, njihovi kristali so slabo razviti, saj je rast hitra, substrat pa jim predstavljajo starejša mineralna zrna (sliki 4 in 5).

Glede na velikost zrn in fosilnih ostankov ločimo dva tipa **lipiškega apnenca**: notni in rožasti, ki pa se po kemijski in mineralni sestavi praktično ne razlikujeta med seboj. Apnenec iz Lipice je med vsemi preiskovanci najbolj čist. Vsebuje preko 99 mas.%  $\text{CaCO}_3$ ,



**Slika 4.** Na površini kalcitnih romboedrov opazujemo selektivno raztapljanje in precipitacijo sekundarnega kalcita (Vzorec LBRd).

**Figure 4.** The effect of selective dissolution on calcite rhombohedra and the precipitation of secondary calcite at the same time.

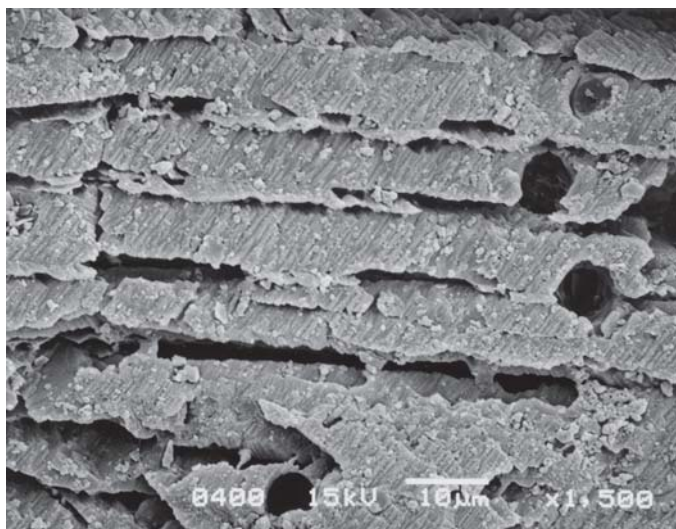


torej je delež primesnih mineralov zelo majhen. Kljub temu smo z rentgensko difrakcijo ugotovili prisotnost glinenih mineralov iz kloritove skupine. Količina MgO je, glede na kemično analizo, v obeh strukturalnih različnih okoli 0,3 mas.%, sparitni deli skoraj nimajo magnezija (pod mejo detekcije), v mikritnih delih pa je magnezija nekoliko več; včasih tudi do 0,5 mas.%.

Enotni apnenec je bolj enakomerno zrnat. Poleg kalcita so posamezna zrna glinencev, gre za kalijeve in natrijeve glinence velikosti okoli 30 nm, ki se včasih tudi medsebojno preraščajo. Ugotovili smo tudi apatit, ki vsebuje malo žvepla. Redke žilice zapolnjujejo drobni kristalčki glinenih mineralov - klorita. Pore imajo obliko izpadlih kalcitnih kristalov; verjetno so nastale pri pripravi vzorca.

Mineralna sestava rožastega različka je enaka kot pri enotnem. Bistvena razlika med apnencema je v zrnivosti. Rožasti apnenec je zelo nehomogen, v njem se menjavajo veliki sparitni kristali z mikritnimi območji (5 mm). Pore so bolj pogoste kot pri enotnem različku; gre za zaprto poroznost. Majhen del por je tudi tu nastal pri pripravi vzorca.

**Apnenec z Drenovega Griča** je po sestavi zelo pester. S kemično analizo smo ugotovili zelo veliko primesi: baker, magnezij, aluminij, silicij, žveplo, železo... Reliefna preperela površina ni rezultat razlike v sestavi, pač pa je nastali relief posledica različne velikosti delcev. Mehansko in kemično preperevanje pospešujejo še organizmi.



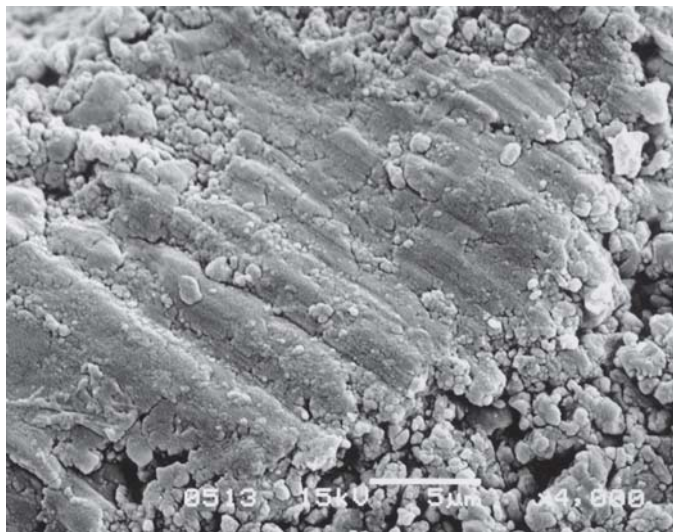
**Slika 5.** Močno preperela površina apnenca. Ločimo lahko tri vrste razpok: - najbolj intenzivno je raztapljanje v podolžni smeri, vzdolž že obstoječih razpok, nastalih zaradi tektonskih procesov; - razpoke vzdolž razkolnih ploskev; - okrogle pore so rezultat delovanja organizmov (vzorec LBRd).

**Figure 5.** Highly weathered limestone surface. Three types of fissures can be distinguished: - the dissolution along tectonic fissures is the most intensive; - fissures on the cleavage planes; - rounded fissures of biogenic origin (sample LBRd).

Pri večji povečavi opazimo, da so kristali kalcita nepravilnih oblik; gre za anhedralna zrna, velika okoli 5 mm. Površine kristalov niso ravne, nekateri robovi zrn so deloma že zaobljeni. Površine kristalov na konveksnem delu površine so bolj reliefne, njihovi robovi pa so ravni in do zaobljevanja še ni prišlo (tu je izrazitejše selektivno raztapljanje). Medtem ko so kalcitni kristali na konkavnih mestih na površini vzorca bolj zaobljeni, njihove površine pa so manj poškodovane.

Primer močno prizadetih kristalov kalcita je na sliki 6. Po sestavi gre za kalcit z malo magnezija. Na površini so že nastale manjše razpoke, ob katerih je raztapljanje intenzivnejše. Stiki med zrni so lepo vidni, zrna so tudi že dobro zaobljena. Kristalni defekti predstavljajo točke začetka

raztapljanja. Kjer so kristalne ploskve pravilne, so njihove površine gladke, robovi so ostri, v nasprotju s tistimi mesti, kjer so kristalne ploskve slabše razvite ali so bile nepravilnosti v kristalni strukturi in sestavi. Kemična analiza je pokazala, da je v kristalih kalcita na takšnih mestih še magnezij, kalij, železo, titan, aluminij in silicij. Izvora teh elementov z omenjenimi metodami nismo mogli določiti, verjetno pa je bil vsaj del teh elementov vnešen v kamnino kasneje. Možno pa je, da je del kristala, ki je bolj poškodovan, imel povišano količino magnezija in železa, ki sta pospešila raztapljanje. Idealni, stehiometrijski kristal brez defektov je najbolj stabilna oblika minerala. Zaradi substitucije kationov in anionov ter mrežnih defektov se obstojnost mineralov zmanjšuje (BLATT & TRACY, 1995).



**Slika 6.** Močno preperel kalcit s povečano vsebnostjo magnezija (Vzorec DGC).  
**Figure 6.** Weathered calcite with increased magnesium content (Sample DGC).

## SKLEPI

Obstojnost in s tem uporabna vrednost apnencev, ki se uporabljajo kot naravni kamen, je odvisna od kemične in mineralne sestave ter njihovih strukturnih značilnosti. Preiskovani slovenski apnenci, z izjemo vzorca glinenih vložkov v hotaveljskem apnencu, so kemično relativno čisti  $\text{CaCO}_3$ . Z izjemo apnenca z Drenovega Griča (91 mas.%  $\text{CaCO}_3$ ) imajo preko 95 mas.%  $\text{CaCO}_3$ . Po sestavi so si zelo podobni, delež primesnih prvin je relativno majhen.

Z elektronskim mikroskopom lahko zelo učinkovito ločimo nekarbonatne minerale v karbonatnih kamninah. Nekarbonatni minerali nastopajo kot detritična zrna (kremen, glinenci, sljude, apatit...) ali kot kasneje nastali, diagenetski minerali (kremen, pirit, hematit, apatit, barit, anhidrit). Količina magnezija v kalcitu je premajhna, da bi lahko s pomočjo elektronskega mikroskopa točno določili lego primesi v kalcitni rešetki. Na splošno večji sparitni kristali vsebujejo manj magnezija kot mikrosparitni ali mikritni deli in tudi poroznost je v sparitnem delu bistveno manjša kot v mikritnem delu.

Predvsem velikost in habitus kristala določata njegovo odpornost. Konveksne dele preperle površine gradijo v glavnem sparitni kristali z lepo razvitimi ploskvami, kjer je navadno tudi manj magnezija v strukturi kot v mikritu, ki je raztapljanju in fizikalnim učinkom površinskega spreminjanja bolj podvržen. To ugotovitev smo lahko potrdili pri vseh preiskovanih vrstah apnenca.

Iz oblikovanosti por lahko sklepamo na njihov nastanek. Okrogle pore so biogenega

nastanka, pore, nastale zaradi izpadanja kristalov, imajo obliko le-teh, pore z nepravilnimi zaobljenimi robovi pa so nastale zaradi raztapljanja mineralnih zrn. Na površini kalcitnih kristalov pa lahko ločimo tri vrste sekundarnih razpok: razpoke, ki so posledica naključnega raztapljanja, razpoke vzdolž razkolnih ploskev (z značilno usmerjenostjo) in razpoke, ki nastanejo zaradi lomljenja in drobljenja mineralnih zrn. Le-to povzroča raztapljanje in fizikalno preperevanje.

Tudi rezultati rentgenske difrakcije ne pokažejo večjih razlik med apnenci. Mineralna sestava apnencev ne more povzročiti tako velikih razlik v reaktivnosti oziroma obstojnosti kamnine. Obstojnost kamnine zaradi procesov preperevanja je odvisna predvsem od strukture apnenca, ki jo pogojuje način nastanka in vrsta diagenetskih procesov.

## SUMMARY

### **The weathering durability of limestones as a function of their mineral composition and texture**

The effects of atmospheric weathering on some limestones from Slovenia were investigated by electron microscope. Samples were chosen from several active or temporary active limestone quarries: Hotavlje, Lesno Brdo, Drenov Grič and Lipica. Samples of fresh rock and weathered rock from abandoned parts of the quarries were taken as well. The weathered rock samples have been exposed to atmospheric conditions and effects of different organisms for about thirty years.

Investigated limestone samples are very homogenous; they are chemically relatively pure  $\text{CaCO}_3$ . The samples HV represent the clay layer within the Hotavlje quarry. Limestones consist of more than 95 % of  $\text{CaCO}_3$ . The only exception is the limestone from Drenov Grič with the 91 %  $\text{CaCO}_3$ . Being so alike, they are very hard to be distinguished. Some rare noncarbonate minerals represent the detritic grains (quartz, feldspars, mica, apatite...) and/or younger diagenetic minerals (quartz, pyrite, hematite, apatite, mica, anhydrite). Magnesium content in calcitic grains is also detectable. The bigger the sparite crystal is the smaller is the magnesium content. Therefore, the micritic parts have more variable chemical composition and the porosity is higher, too. The weathered surfaces display the influence of crystal size and habit on the limestone durability. The convex parts of the weathered sample consist of well shaped bigger sparitic crystals with fine developed crystal planes,

whereas the concave parts are more micritic, with higher content of magnesium and other impurities.

The pores in limestone are of different origin: rounded pores are the result of biological activity, some pores have the shape of the calcitic grains and some of them have irregular shapes and are the result of selective dissolution of carbonate because of the higher impurity content in calcite lattice.

Also, the results of X-ray diffraction do not show some major differences between investigated limestones. Therefore, the high differences in weathering durability of the limestones are not caused by the chemical and mineralogical composition, rather are the result of limestone texture. The size of the calcite crystal and its habit are the most important features in durability of stone. The content of impurities in calcite lattice is also important, too.

## REFERENCE

- ACME (1999): ACME analytical laboratories brochure. *Acme Analytical Laboratories, Ltd.*, Vancouver; 18 p.
- AMOROSO, G.G. & FASSINA, V. (1983): Stone decay and conservation, atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. *Elsevier Science*, Amsterdam; 453 p.
- BERNER, R.A. (1981): Kinetics of weathering and diagenesis. *Reviews in mineralogy*, 8, 111–134, Washington.
- BILBIJA, N. & GRIMŠIČAR, A. (1987): Obstočnost arhitektonskega naravnega kamna iz Slovenije. *Geološki zbornik* 8, 151-160, Ljubljana.
- BLATT H. & TRACY, R.J. (1995): Petrology: Igneous, sedimentary and metamorphic. W.H. *Freeman and Company*, New York; 529 p.
- DREVER, J.I. (1997): The geochemistry of natural waters. *Surface and groundwater environments*. Prentice Hall, New Jersey; 436 p.
- FORD, D.C. & WILLIAMS, P.W. (1994): Karst geomorphology and hydrology. *Chapman & Hall*, London; 601 p.
- GAMS, I. (1974): Kras. Slovenska matica, Ljubljana; 359 p.
- JARČ, S. (1996): Toplotne lastnosti naravnega kamna v Sloveniji. *Diplomsko delo*. Ljubljana: Univerza v Ljubljani; 90 p.
- JARČ, S. (2000): Vrednotenje kemične in mineralne sestave apnencev kot naravnega kamna. *Magistrsko delo*. Ljubljana: Univerza v Ljubljani; 88 p.
- KRINSLEY, D.H., PYE, K., BOGGS, S.JR., TOVEY, N.K. (1998): Backscattered scanning electron microscopy and image analysis of sediments and sedimentary rocks. *Cambridge University Press*, Cambridge; 193 p.

- MACKENZIE, F.T., BISCHOFF, W.D., BISHOP, F.C., LOJENS, M., SCHOONMAKER, J., WOLLAST, R. (1983): Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. *Reviews in Mineralogy*, 11, 97-144, Washington.
- MENG, B. (1992): Moisture - transport - relevant characterization of pore structure. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International congress on deterioration and conservation of stone, 387-397, Lisboa.
- MIRTIČ, B., MLADENVIČ, A., RAMOVŠ, A., SENEGAČNIK, A., VESEL, J., VIŽINTIN, N. (1999): Slovenski naravni kamen. *GeoZS, ZAG, Oddelek za Geologijo NTF*, Ljubljana; 131 p.
- MORSE, J.W. (1983): The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. *Reviews in mineralogy*, 11, 227-264, Washington.
- MORSE, J.W. & MACKENZIE, F.T. (1990): Geochemistry of sedimentary carbonate. *Developments in sedimentology* 48, Elsevier, Amsterdam; 177 p.
- RAMOVŠ, A. (1987): Triasne gradbene in okrasne kamnine v severni Sloveniji. *GEOLOŠKI ZBORNIK* 8, 25-35, Ljubljana.
- SUMMERFIELD, M.A. (1994): Global geomorphology, an introduction to the study of landforms. *John Wiley & Sons*, New York; 537 p.
- VILES, H.A. & MOSES, C.A. (1998): Experimental production of weathering nanomorphologies on carbonate stone. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 31, 347-357, Oxford.
- WENK, H.R., BARBER, D.J., REEDER, R.J. (1983): Microstructures in carbonates. *Reviews in Mineralogy*, 11, 301-367, Washington.