

Uporaba petrofizikalnih preiskav pri oceni obstojnosti in stopnji preperevanja naravnega kamna

Use of petrophysical analysis for durability assessment and weathering degree of natural stone

SABINA KRAMAR¹, BREDA MIRTIC²

¹Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Restavratorski center, Poljanska 40, 1000 Ljubljana, Slovenija; E-mail: sabina.kramar@rescen.si
²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija; E-mail: breda.mirtic@guest.arnes.si

Received: November 02, 2006 Accepted: November 14, 2006

Izveček: Poznavanje količine, oblike, velikosti in porazdelitve por v kamnini je ključnega pomena pri študiju propadanja kamnin na objektih oziroma določanja obstojnosti kamnine, ki bo uporabljena za vgradnjo. V pričujočem članku so predstavljene nekatere petrofizikalne metode, s pomočjo katerih lahko ocenimo lastnosti naravnega kamna. Določena je bila celotna in odprta poroznost, koeficient nasičenja, kapilarni dvig, dilatacija zaradi vpijanja vode ter porazdelitev velikosti por kamnine iz kamnoloma Sedovec. Pridobljeni rezultati so pokazali določene razlike v lastnostih obeh litoloških členov, ki sestavljajo kamnino v kamnolomu. Kremenov peščenjak ima večjo poroznost in večji Hirschwaldov koeficient nasičenja ter temu ustrezno nižjo volumsko gostoto kot drugi člen - peščen biosparit. Prav tako so vidne razlike tudi v vrednostih poroznosti med svežo in preperelo kamnino, ki so za slednjo višje. Meritve poroznosti s Hg-porozimetrom so pokazale, da se s stopnjo preperelosti peščenjaka poveča volumen por od 0,052 cm³/g na 0,080 cm³/g. Hirschwaldov koeficient ali koeficient nasičenja obeh členov je manj kot 0,8, zato naj bi bila kamnina malo dovzetna za poškodbe zaradi zmrzali.

Abstract: Learning about quantity, shape, size and distribution of pores within the stone is a major significance when studying weathering phenomena or assessing durability of natural building stone. Article deals with petrophysical methods in order to estimate natural stone properties. Bulk and open porosity, saturation coefficient, capillarity, hydric dilatation and pore size distribution of stone from Sedovec quarry has been determined. Results show some differences in properties of both lithological sequences present in the quarry. Siliceous sandstone shows higher values of porosity and Hirschwald coefficient but lower bulk density than sandy biosparite. It is possible to observe the variety in porosity between fresh and deteriorated stone as well. Hg-porosity measurements show an increase of pore volume with augmentation of weathering degree of stone from value of 0.052 cm³/g to 0.080 cm³/g. Value of Hirschwald coefficient or saturation coefficient is less than 0.8 which tells us about low susceptibility of studied stone to froze damages.

Ključne besede: petrofizikalne preiskave, peščenjak, propadanje, poroznost, kapilarnost, dilatacija

Key words: petrophysical analysis, sandstone, degradation, porosity, capillarity, hydric dilatation

UVOD

Poznavanje količine, oblike, velikosti in porazdelitve por v kamnini je ključnega pomena pri študiju propadanja kamnin na objektih oziroma določanja obstojnosti kamnine, ki bo uporabljena za vgradnjo. Obstojnost kamnine lahko ocenjujemo s petrofizikalnimi preiskavami. V Sloveniji posamezne petrofizikalne lastnosti kamnine, kot so prostorninska masa, koeficient gostote, poroznost, vpijanje vode, merimo po SIST EN 1925, SIST EN 1936 in po SIST EN 13755 standardih. Z vsemi naštetimi lastnostmi bolj ali manj posredno vrednotimo parametre, ki so povezani s porami v kamnini.

Obseg propadanja je močno odvisen od poroznosti, zato je pri ugotavljanju vzrokov poškodb na kamnini in ocenjevanju obstojnosti kamnine pomembno, da poznamo lastnosti pornega sistema. Na podlagi teh lastnosti lahko namreč ocenimo vsebnost in gibanje vode in soli v kamnini, ki spadata med pomembnejše povzročitelje njenega propadanja. Večina lastnosti materiala je odvisna od poroznosti, še posebno način transporta in čas zadrževanja vode v kamnini. Vsaka kamnina vpija, zadržuje in eventualno prepušča določeno količino vode. Količina vode predstavlja vezano, kapilarno in gravitacijsko vodo, ki jo kamnina vpije in zadrži v porah. Voda namreč igra pomembno vlogo pri propadanju kamnin (WINKLER, 1997) bodisi z neposrednim delovanjem, npr. pri procesih raztapljanja in precipitacije mineralov, ali pa voda prispeva k ustvarjanju pogojev, kjer nastopajo drugi procesi preperevanja, kot npr. kristalizacija soli, rast mikroorganizmov, slabšanje mehanske trdnosti kamnine (LAURENT, 2006).

Poroznost materiala je definirana kot razmerje med porami materiala in celotnim volumnom poroznega materiala. Strukturo porne mreže določajo poroznost, ki nam podaja volumen por v kamnini ter porazdelitev velikosti por, ki nam podaja način porazdelitve pornega prostora v kamnini v smislu, ali je večje število manjših por ali manjše število večjih por. Slednje močno vpliva na obstojnostne lastnosti kamnine pri učinkih zmrzovanja in kristalizaciji soli (KNÖFEL ET AL., 1987, v Bos, 1990). Ločimo mikropore ($< 0,01 \mu\text{m}$), mezopore ($0,01 - 0,1 \mu\text{m}$) in makropore ($0,1-100 \mu\text{m}$) (Amoroso&Fassina, 1983). Pore s premerom, večjim od 1 mm, imenujemo tudi superkapilare, kjer se voda pretaka gravitacijsko (ne zadržuje vode). Pri kapilarah ($0,2 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$) je gibanje vode pod vplivom kapilarnih sil (tu se voda zaradi kapilarnih sil tudi zadrži) pri subkapilarah ($r < 0,2 \mu\text{m}$) pa je voda vezana na površino mineralnih delcev z molekulskimi in elektrostatičnimi silami. Pore z radijem $r > 0,03 \mu\text{m}$ ostanejo, z izjemo v izjemnih okoliščinah, nezapolnjene z vodo, zato ne povečujejo nevarnosti nastanka poškodb zaradi zmrzovanja. Zaradi mehanskih pritiskov novih mineralov na njihove stene se večje pore ožijo, manjše pa širijo (BRATLEY, 1998, v GOLEŽ, 1999). Kapilare tako v največji meri prispevajo k preperevanju kamnine. Mikroporoznost/makroporoznost je pri Hg-porozimetriji definirana za pore, ki so manjše/večje od $7,5 \mu\text{m}$ (GONI ET AL., 1968, v GAL, 2004). Kapilarnost je lastnost materiala, da absorbira tekočine v porah s kapilarnim dvigom. Pogojujeta jo poroznost in porazdelitev velikosti por (MAMILLAN, 1985 v Bos, 1990). Dilatacija zaradi vpivanja vode je funkcija strukture in mineralne sestave kamnine. Temu fenomenu sta vzrok dva neodvisna faktorja, in sicer nabrekanje

glinenih mineralov in kapilarne sile med mineralnimi zrni.

Petrofizikalne preiskave so bile opravljene na peščenjaku srednjemiocenske starosti iz kamnoloma Sedovec, iz katerega je bila uporabljena kamnina za gradnjo pomembnih baročnih spomenikov (GOLEŽ, 1999, VESEL&SENEGAČNIK, 2002, GOLEŽ ET AL., 2005). Kamnolom je bil nedavno ponovno odprt zaradi potreb pri restavratorskih posegih na kompleksu cerkve sv. Roka v okolici Šmarja pri Jelšah. Mineraloške spremembe tega peščenjaka, ki so nastale kot posledica preperevanja, so bile že predstavljene (GOLEŽ, 1999, GOLEŽ ET AL., 2005, KRAMAR ET AL., 2006). V pričujočem članku pa smo določili nekatere petrofizikalne lastnosti omenjenega peščenjaka, na podlagi katerih smo skušali oceniti vpliv mikrostrukture na obstojnost oziroma na propadanje peščenjaka.

EKSPERIMENTALNI DEL

Izbira vzorcev

Preiskovan material je srednjemiocenski peščenjak iz področja Zahodnih Haloz, ki so ga v preteklosti uporabili pri gradnji različnih objektov. V kamnolomu se menjavajo plasti kremenovega peščenjaka s kalcitnim vezivom s plastmi peščenega

biosparita. Kamnino od terigenih zrn v glavnem sestavljajo zrna kremenca, medtem ko so glinenci, litična zrna in muskovit podrejeni. Med alokemičnimi komponentami močno prevladujejo fosili (predvsem ploščice ehinodermov, foraminifere, preseki iglic iglokožcev, briozoji), nekaj odstotkov pa je glavkonita. Vezivo je v glavnem kalcitni cement. Piritni cement je prisoten v sledovih, ki pa je povečini že limonitiziran. Ponekod se kot medzrnski in znotrajzrnski cement pojavlja tudi glavkonit. Nekaj je še mikritne in glinene osnove (GOLEŽ, 1999, VESEL&SENEGAČNIK, 2002, GOLEŽ ET AL., 2005, KRAMAR ET AL., 2006).

Odvzeta sta bila dva vzorca sveže kamnine obeh litoloških členov, sivozelen peščen biosparit (P1) in rjav kremenov peščenjak (P2). Nekatere preiskave so bile opravljene tudi na vzorcu preperele kamnine, da bi lahko opazovali spremembe v vgrajeni kamnini. Slednji je bil odvzet iz dekorativne krogle pete kapele kompleksa cerkve sv. Roka, in sicer na površini (KZ) in v notranjosti (KN) krogle.

Uporabljene metode

Meritve poroznosti ter kapilarno vpijanje vode so bile merjene po priporočilih RILEM-a (RILEM recommendations - Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de Constructions et Ouvrages) (RILEM, 1980). Vzorci sveže

Tabela 1. Mineralna sestava vzorcev, določena z optično mikroskopijo v presewni svetlobi (KRAMAR ET AL., 2006)

Table 1. Mineral composition of used samples, determined by optical microscopy in transmitted light (KRAMAR ET AL., 2006)

	P1	P2	KN in KZ
kalcitno vezivo, mas. %	35	30	30
nekarb. zrna, mas. % (kremen, litična zrna, muskovit)	25	40	40
kalcitni drobcji fosilov	40	30	30

kamnine P1 in P2 so bili oblikovani v kocke 4x4x4 cm, meritve so se izvajale pravokotno na plastnatost.

Vrednost celotne poroznosti, ki je dostopna vodi v vakuumu (RILEM I.1) dobimo na podlagi treh meritev. Najprej izmerimo maso suhega vzorca - W_s , ki smo ga sušili v sušilnici na 65 ± 5 °C do konstantne mase. Vzorec nato postavimo v eksikator, iz katerega izčrpamo zrak. Po pretečenem času v eksikator natočimo vodo, iz katere smo predhodno prav tako izčrpali zrak. Po namakanju vzorcev (24 ur) najprej izmerimo maso vzorcev pod vodo - hidrostatična masa W_1 . Sledi meritev mase vzorcev, prepojenih z vodo na zraku - masa W_2 . Razlika $W_2 - W_s$ predstavlja volumen por, ki je zapolnjen z vodo - V_v . Iz izmerjene hidrostatične mase - W_1 dobimo celotni volumen - V_t vzorcev po formuli: $V_t = W_2 - W_1$.

Celotno poroznost izračunamo po naslednji formuli:

$$N_t = \frac{W_2 - W_s}{W_2 - W_1} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

Poroznost po 48 urah - N_{48} (odprta ali efektivna poroznost) (RILEM II.1) omogoči določiti odprto poroznost, ki je dostopna za vodo v naravnih pogojih (ne v vakuumu) pri atmosferskem tlaku. Gre za sposobnost vpijanja vode. Po sušenju vzorcev do konstantne mase - $W_{s_{48}}$, so vzorci podvrženi kapilarnemu vpijanju vode za 24 ur, nato pa popolnemu potapljanju v vodo za naslednjih 24 ur. Ko izmerimo maso suhega vzorca - W_s pred namakanjem in maso po namakanju

- W_{48} , določimo poroznost kamnine po 48 urah:

$$N_{48} = \frac{W_{48} - W_s}{W_2 - W_1} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

N_{48} je vedno manjša ali enaka N_t , ker vedno del mreže por ostane zapolnjen z zrakom. Ta vrednost je primerljiva s prosto poroznostjo oz. z volumnom por, ki jih lahko zapolni voda s kapilarnim dvigom. Razlika $N_t - N_{48}$ omogoči, da ocenimo zaprto poroznost, ki predstavlja porni volumen, ki ostane zapolnjen z zrakom pri kapilarnem vpijanju vode pri atmosferskem tlaku.

Na podlagi teh dveh meritev lahko izračunamo Hirschwaldov koeficient (S_{48}) ali koeficient nasičenja z vodo po 48 urah iz razmerja N_{48}/N_t . Hirschwaldov koeficient predstavlja največjo sposobnost vpijanja vode neke kamnine v naravnih pogojih. Podaja razmerje med praznimi in zapolnjenimi porami, s katerim je definirana odpornost kamnine na zmrzal. Kamnine s koeficientom, ki je večji od 0,8, naj bi bile dovzetne za poškodbe, nastale kot posledica zmrzali, tiste z manjšim koeficientom pa ne (AMOROSO & FASSINA, 1983, BOURGÈS, 2006).

Na podlagi izmerjenih parametrov je nadalje mogoče izračunati tako volumsko kot skeletno gostoto kamnine (RILEM I.2). Volumska gostota (ang. bulk ali apparent density) predstavlja razmerje med maso in celotnim volumnom vzorca

(enačba 3). Skeletna gostota (angl. real density) odgovarja volumnu mase brez por. Je razmerje med maso in volumnom brez por vzorca (enačba 4) in je vedno večja od volumnske gostote.

$$\rho_{\text{vol}} = \frac{W_s}{W_2 - W_1} \times 1000 \quad [\text{kg/m}^3] \quad (3)$$

$$\rho_{\text{vol}} = \frac{W_s}{W_s - W_1} \times 1000 \quad [\text{kg/m}^3] \quad (4)$$

Kapilarno vpijanje vode (RILEM II.6) omogoči določiti kinetiko absorpcije vode v kamnini v atmosferskih razmerah, ki je pomemben faktor pri ocenjevanju navlaževanja kamnine z vodo. Določeni so bili koeficienti kapilarnega dviga. Vsak vzorec je bil po predhodnem osuševanju do konstante mase (W_s) postavljen pravokotno na plastnatost na blazinico, prepojeno z destilirano vodo, ki je omogočila kapilarno vpijanje vode s spodnje površine. Nato merimo maso vode, ki jo vzorec vpije in višino kapilarnega dviga v odvisnosti od časa, dokler se vpijanje ne stabilizira. Metoda temelji na absorpciji vode skozi osnovno ploskev (ploskev, na kateri stoji vzorec) vzorca kamnine zaradi kapilarnih sil. V principu gre za zamenjavo manj močljivega fluida (zraka) z bolj močljivim fluidom (voda). Možno je definirati dva parametra kapilarnih lastnosti kamnine:

- koeficient A, ki nam podaja spremembo količine absorbirane vode, izražen v $\text{gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$,
- koeficient B, ki nam podaja linearno hitrost kapilarnega dviga, podana v $\text{cmh}^{-1/2}$.

Dilatacija predstavlja spremembo volumna materiala, ki nastane zaradi ogrevanja in ohlajanja kamnine ali močenja z vodo. V obravnavanem primeru smo merili linearno dilatacijo, ki je odvisna od hidričnih pritiskov, ki nastanejo pri absorpciji vode v vzorcu v odvisnosti od časa in temperature. Dilatacija zaradi vpijanja vode (RILEM II.7) je bila merjena z dilatometrom tipa Capteur LVDT (Low Voltage Transducer) Channel 122 v Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques v Franciji. Vzorca, predhodno osušena do konstantne mase, sta bila vstavljena v dilatometer, kjer se je vzorec s kapilarnim dvigom postopoma močil do nasičenosti z vodo. Meritev se je avtomatično izvajala vsaki 2 minuti 48 ur pri stalni temperaturi 25 °C do stabilizacije. Z metodo lahko določimo koeficient linearne dilatacije α (mm/m) = $\Delta L/L_0$, pri čemer je ΔL sprememba dolžine vzorca med meritvijo, L_0 pa začetna dolžina vzorca.

Velikost in porazdelitev velikosti por v vzorcih P1 in P2 ter v vzorcih iz krogle KN in KZ smo določili s pomočjo Hg – porozimetra na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Uporabljen je bil inštrument PoreSizer 9310 (Micromeritic Instrument Co., U.S.A.). Metoda temelji na neomočljivosti živega srebra na stene por kamnine. Ob povečanju pritiska vtiskovanja živega srebra v pore, se radij por, ki je lahko zapolnjen z njim, zmanjša in posledično se celotna količina vtisnjene Hg poveča. Za izračun rezultatov so bile uporabljene standardne vrednosti parametrov: omočitveni kot med Hg in površino vzorca, $\theta = 130^\circ$ in površinska napetost Hg, $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$. Gostota Hg pri temperaturi meritve, $\rho = 13.527,6 \text{ kg kg/m}^3$. Meritve so bile opravljene na sveže odlomljenih kosih kamnin, približne velikosti $0,5 \text{ cm}^3$.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Za ocenjevanje mikrostrukture kamnine smo izmerili celotno poroznost - N_t in poroznost po 48 urah - N_{48} (odprta ali efektivna poroznost) ter kapilarno vpijanje vode. Porazdelitev velikosti por je bila na nekaterih vzorcih določena s Hg-porozimetrom. Prav tako smo testirali dilatacijo kamnine zaradi vpijanja vode. Na ta način smo poskusili oceniti vpliv mikrostrukture na propadanje peščenjaka.

Meritev celotne poroznosti, ki je dostopna vodi v vakuumu, je pokazala, da ima peščen biosparit (P1) celotno poroznost $N_t = 9,85\%$, kremenov peščenjak (P2) pa ima $N_t = 13,71\%$. Če primerjamo rezultate s kremenovimi peščenjaki iz serije Bundsandstein, ki dosegajo vrednosti med $16,6\%$ in 24% (GAL, 2004), vidimo, da ima preiskovan peščenjak dokaj nizke vrednosti.

Poroznost N_{48} peščenega biosparita (P1) je $6,10\%$, rjavega pa $10,58\%$. Opazimo, da N_{48} predstavlja približno $2/3 N_t$. Pri vzorcu P1 ostane $3,75\%$ pornege volumna zapolnjenega z zrakom, pri vzorcu P2 pa $3,13\%$. Razlike lahko iščemo v znotrajzrnski poroznosti biosparita, saj le ta vsebuje nekatere fosile, ki so vir zaprte poroznosti (briozoji, foraminifere).

Hirschwaldov koeficient ali koeficient nasičenja (S_{48}) obeh členov je sicer manj kot $0,8$, zato naj bi bila kamnina malo dovzetna za poškodbe zaradi zmrzali. Vendar pa vidimo, da je vrednost vzorca P2 na kritični meji. Dejansko lahko opazujemo, da slednji člen v naravi intenzivneje prepereva. Pri procesu zmrzovanja vode in taljenja ledu v primeru popolnega nasičenja kaže struktura kamnine raztezanje, nastalo zaradi povečanja volumna pri zmrzovanju vode, ki pa po od-tajanju ni reverzibilno. V primeru delnega nasičenja pa zmrzovanje kaže krčenje porzne strukture. Pojav lahko razložimo tako, da se zmrzovanje začne v večjih porah, kjer s tem rast ledu odvzame vodo iz manjših por, kar povzroči krčenje (Everet, 1961 v Snethlage et al., 1996, Stochausen, 1981 v Snethlage et al., 1996). Čeprav je proces pri eksperimentih v laboratorijih reverzibilen, pa lahko domnevamo, da v naravnem okolju po nekaj ciklih ostanejo ireverzibilni premiki, ki povzročajo utrujenost materiala.

Rezultati meritev poroznosti s Hg-porozimetrom na svežih vzorcih kamnine (tabela 2) potrjujejo rezultate meritev, podanih v tabeli 1. Peščeni biosparit (P1) ima manjšo poroznost od kremenovega peščenjaka (P2). V obeh kamninah je površina por enaka, čeprav povprečni premer por kaže, da ima kremenov peščenjak več večjih por. Volum-

Tabela 2. Poroznost svežih vzorcev kamnine, peščenega biosparita (P1) in peščenjaka (P2)
Table 2. Results of porosity of samples of fresh stone, sandy biosparite (P1) and sandstone (P2)

Oznaka vzorca	Celotna poroznost N_t (%)	Odprta poroznost N_{48} (%)	Zaprta poroznost $N_t - N_{48}$ (%)	Hirschwaldov koeficient nasičenja (S_{48})	Volumska gostota (g/cm^3)	Skeletna gostota (g/cm^3)
P1	9,85	6,10	3,75	0,62	2,38	2,63
P2	13,71	10,58	3,13	0,77	2,28	2,64

Tabela 3. Vrednosti preiskave vzorcev z živosrebrno porozimetrijo**Table 3.** Results of Hg-porosimetry

Oznaka vzorca	Volumen por (cm ³ /g)	Površina por (m ² /g)	Povprečni premer por (μm)	Volumska gostota (g/cm ³)	Skeletna gostota (g/cm ³)
P1	0,052	2,8	0,074	2,36	2,69
P2	0,065	2,8	0,093	2,27	2,66
KN (1. meritev)	0,075	3,3	0,092	2,21	2,65
KN (2. meritev)	0,077	2,4	0,127	2,20	2,65
KZ	0,080	2,7	0,120	2,19	2,66

*Specifične površine so izračunane iz izmerjenih premerov por in njihove porazdelitve ob predpostavki cilindrične oblike por.

ska in skeletna gostota sta v obratnem sorazmerju s poroznostjo (volumnom por).

Največjo poroznost ima vzorec kamnine, odvzet na površini krogle, ki je bil tudi najbolj izpostavljen dejavnikom preperevanja po vgradnji. Površina por se v vzorcih iz krogle ni veliko spremenila, pač pa se je znatno povečal povprečni premer por, kar dokazuje, da se v vgrajeni kamnini s časom večajo razpoke in da se slabo vezan material z vodo izpira iz kamnine. Zmanjšanje količine materiala na volumsko enoto se odraža tudi v znižanju volumske gostote. Skeletna gostota se ni značilno spremenila.

Rezultati Hg – porozimetra kažejo, da je porazdelitev por v vzorcu P1 bolj nehomogena kot v vzorcu P2, pri vzorcu KN ter KZ pa močno nehomogena.

Količina velikih por ($R > 5 \mu\text{m}$) je v primeru vzorcev sveže kamnine več kot trikrat manjša od tiste v vzorcih preperle kamnine. Proces preperevanja peščenjaka spremlja povečanje poroznosti na račun večje količine velikih por. Povečano poroznost praviloma spremlja zmanjšanje mehanske trdnosti kamnine.

Krivulji kapilarnega dviga kažeta, da je struktura porozne mreže pri vzorcu P1 malo manj homogena kot v primeru vzorca P2 (slika 1). V začetku je hitrost kapilarnega dviga večja, nato pa vedno manjša. Posebno pri vzorcu P2 opazujemo da je hitrost kapilarnega dviga velika, potem pa se zmanjšuje oziroma se prične stabilizirati. Pri vzorcu P1 lahko opazujemo, da je v prvih petih urah hitrost kapilarnega dviga velika, potem se zelo zmanjša, šele po sedmih dneh se prične stabilizirati.

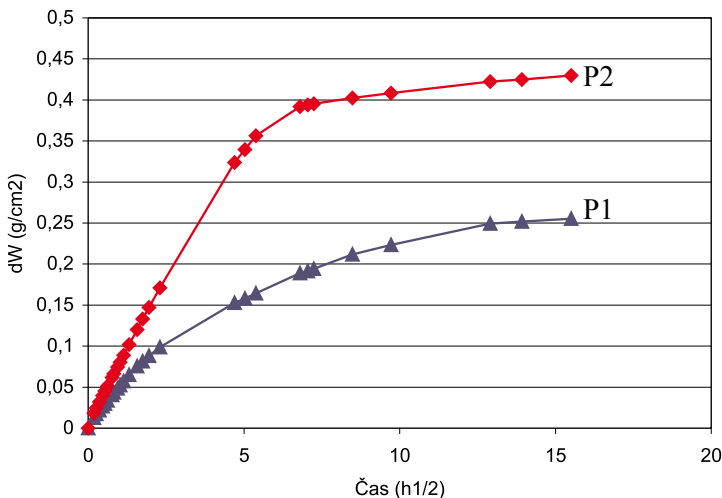
Tabela 4. Porazdelitev velikosti por (%)**Table 4.** Pore size distribution (%)

	P1	P2	KN (1., 2. meritev)	KZ
$R > 5 \mu\text{m}$	7	10	30, 33	34
$0,5 \mu\text{m} < R < 5 \mu\text{m}$	49	50	38, 39	39
$R < 0,5 \mu\text{m}$	45	40	32, 28	27

Iz grafa je možno izračunati vrednosti obeh koeficientov kapilarnega dviga. Vrednost koeficienta A (podaja spremembo količine absorbirane vode) pri vzorcu P1 je $0,043 \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$ pri P2 pa $0,072 \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$. Vrednost koeficienta A vzorca P1 je skoraj za polovico manjša od vzorca P2. Vrednosti koeficienta A so v primerjavi z vrednostmi, ki so jih dobili tuji raziskovalci za kremenove peščenjake, npr. Bundsandstein ($0,12 - 0,39 \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$), od 2 do 9 krat manjše (GAL, 2004). Peščenjak iz Sedovca vpija vodo veliko počasneje in manj od njih. Vrednosti koeficienta B (podaja linearno hitrost kapilarnega dviga) je $0,46 \text{ cmh}^{-1/2}$ za vzorec P1, za vzorec P2 pa $0,65 \text{ cmh}^{-1/2}$. Tudi te vrednosti so za peščenjake nizke, saj peščenjaki sicer dosegajo vrednosti med $1,1$ in $4,2 \text{ cmh}^{-1/2}$ (GAL, 2004). V povprečju se obravnavani peščenjak napoji s hitrostjo $0,2 - 0,3 \text{ cm/uro}$, kar je malo v primerjavi s prej omenjenimi, kjer znaša hitrost vpijanja tudi do 2 cm/uro . Izmerjene vrednosti se pravzaprav bolj približujejo vrednostim za

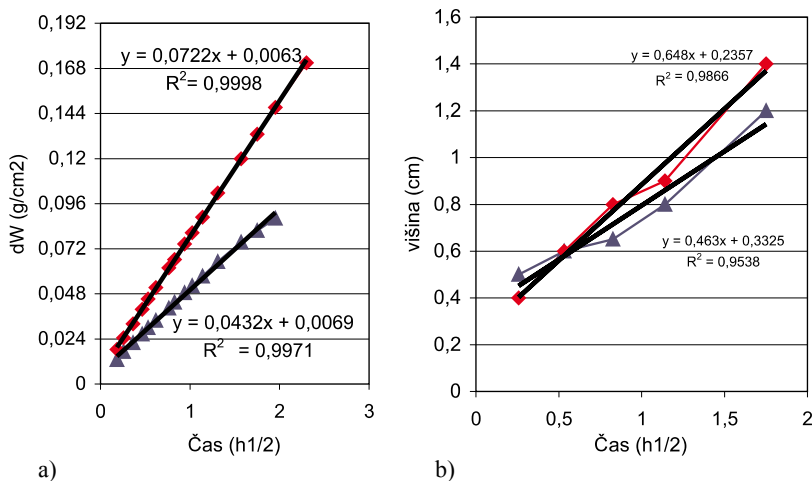
apnenec, kjer se vrednosti koeficienta A gibljejo okoli $0,08 \text{ gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$ in koeficienta B okoli $0,79 \text{ cmh}^{-1/2}$ (GOSSELIN, 2005).

Kapilarni dvig poteka samo po kapilarnih porah, ki so večje od $0,01 \mu\text{m}$. V ultrakapilarnih porah ($d < 0,01 \mu\text{m}$) kapilarnega dviga ne opazamo, saj je celotna pora zapolnjena z vodo. S kapilarnim dvigom potujejo po kamnini tudi raztopine soli, ki po kristalizaciji v medzrnskih prostornih povzročajo hitro preperevanje (AZZONI ET AL., 1992 v GOLEŽ, 1999). Kamnina, ki ima več manjših por, bo vpila vodo hitreje kot kamnina z isto poroznostjo, toda večjimi porami. Vzorca sveže kamnine P1 in P2 vsebujeta 97 % večjih por ($R > 0,01 \mu\text{m}$), vzorca iz krogle, KN in KZ pa 98 % por z $R > 0,01 \mu\text{m}$. Razlika je premajhna, da bi lahko iz nje sklepali na hitrost kapilarnega dviga. Glede na povprečni premer por lahko sklepamo, da ima vzorec P2 večje pore, zaradi česar bi morala biti tudi hitrost kapilarnega dviga manjša (manjša vrednost koeficienta B), česar pa meritve



Slika 1. Kapilarno vpijanje vode vzorcev sveže kamnine. P1: peščeni biosparit, P2: kremenov peščenjak

Figure 1. Curves of capillary imbibition. P1: sandy biosparite, P2: siliceous sandstone



Slika 2. Določitev kinetičnih parametrov kapilarnega vpijanja vode. a) Koeficient A in b) koeficient B

Figure 2. Water absorption coefficients. a) Coefficient A and b) Coefficient B

niso potrdile Povprečni premer por očitno ni zadosten dokaz o vrsti in količini posameznih por, ki vplivajo na hitrost kapilarnega dviga. Najvišji nivo kapilarnega dviga, ki ga lahko vidimo v vgrajeni kamnini po nekaj letih, je velikokrat zaznamovan z eflorescenco ali temnim robom, ki zadržuje vlago dalj časa zaradi koncentracije soli na tem nivoju (BILBIJA, 1984). Med sušenjem se na meji med conama največje in najmanjše vsebnosti vode razvijejo notranji pritiski. Te napetosti so lahko vzrok za nastanek razpok in oslabitev strukture v coni največjega gradienta vsebnosti vode (GAL, 2004).

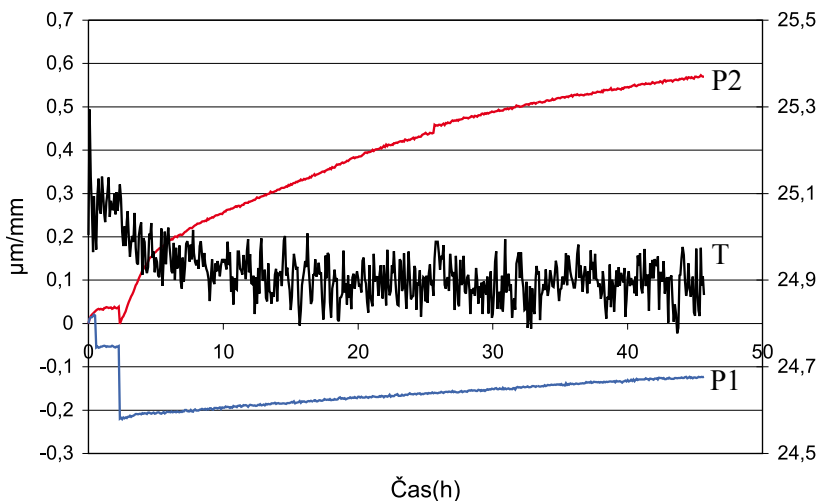
Raziskava je pokazala, da z uporabljenimi metodami lahko ugotovljamo vrsto in jakost propadanja kamnin, ki so bile uporabljene v kompleksu Sv.Roka. Prav tako lahko z uporabljenimi petrofizikalnimi preiskavami primerjamo obstojnost apnenca in/ali peščenjaka po njuni vgradnji.

Dilatacija zaradi vpijanja vode naj bi bil odločujoč parameter pri razumevanju načina obnašanja peščenjaka. Dilatacija je funkcija tako strukture kot mineralne sestave kamnine. Temu fenomenu sta vzrok dva neodvisna faktorja, in sicer nabrekanje mineralov glin in kapilarne sile med mineralnimi zrni. Učinek kapilarnih sil je odvisen od stopnje nasičenja kamnine z vodo. V kamnini, ki je malo nasičena, so meniski omejeni na medzrnske kontakte, njihove kapilarne sile pa delujejo tako, da se kamnina močno skrči. Ko se stopnja nasičenja poveča, se kapilarne sile zmanjšajo, hkrati pa se poviša višina meniska, zato pride do dilatacije. Časa, ki sta potrebna, da dosežemo maksimalno hidrično dilatacijo in kapilarno vpijanje vode, sta ekvivalentna. Dilatacija je torej sorazmerna s stopnjo nasičenja v kamnini. Velja tudi, da je vpijanje vode hitro, kjer je hitrost evaporacije majhna (GAL, 2004). Rezultati so pokazali, da je koeficient dilatacije peščenega biosparita (vzorec P1) 0,098 mm/m ter kremenovega

peščenjaka (vzorec P2) 0,589 mm/m. Kremenov peščenjak se razteza kar 6 krat bolj. Iz dobljenih dilatometričnih krivulj vidimo, da dilatacija pri sivozelenemu členu poteka zelo počasi, medtem ko je pri rjavem členu silovita in hitra. Vzroke temu lahko iščemo v naravi zrn (glineni minerali) in poroznosti posameznih členov. Ob intruziji vode pride na začetku vedno do krčenja materiala, kar je razvidno tudi z grafa (slika 3). Vrednosti lahko primerjamo z rezultati, dobljenimi pri drugih raziskovalcih za kremenov peščenjak (Bundsandstein), ki se razteza v intervalu 0,14 - 0,18 mm/m, preperel različek pa 0,46 mm/m (GAL, 2004). Vrednost peščenega biosparita v primerjavi z omenjenim kremenovim peščenjakom je dokaj majhna, medtem ko se dilatacija kremenovega peščenjaka približuje vrednostim preperlega kremenovega peščenjaka (Bundsandstein) oziroma se razteza celo bolj. Dilatacija mehansko bolj odpornega peščenjaka (P1) je zelo majhna (0,1 mm/m), medtem ko se vrednost me-

hansko slabše odpornega (P2) (0,6 mm/m) približuje vrednostim, navedenim v literaturi (SNETHLAGE&WENDLER, 1996). Glede na to, da se že sveža kamnina zelo razteza, lahko pričakujemo od preperle kamnine še večji faktor.

Znano je, da porozni sistemi odražajo higrično in hidrično raztezanje in krčenje zaradi spreminjajoče se vlažnosti (in vode) kamnine. Z izrazom higrično definiramo omakanje zaradi vlage v plinasti fazi (v intervalu med 0 in 95 % RH), izraz hidrično (namakanje v vodi) pa definira omakanje zaradi vode. Po literaturi je vrednost hidrične dilatacije za peščenjake okoli 0,5 mm/m, lahko pa tudi 5 mm/m v primerih peščenjakov, ki vsebujejo veliko glinene komponente (SNETHLAGE&WENDLER, 1996). Prisotnost sadre ali drugih manj topnih produktov preperevanja poveča dilatacijo iz 0,5 na 2 mm/m (WENDLER, 1996). Čeprav je dilatacija reverzibilen



Slika 3: Dilatacija zaradi vpijanja vode vzorcev sveže kamnine. P1: peščeni biosparit, P2 : kremenov peščenjak, T: temperatura

Figure 3: Hydric dilatation of stone. P1: sandy biosparite, P2: siliceous sandstone, T: temperature

proces, je treba upoštevati, da lahko pride do utrujenosti materiala zaradi ponavljajočih se ciklusov sušenja in močenja. Utrujenost materiala je na področju proučevanja materiala dobro poznan fenomen, ki nastane zaradi neelastičnega obnašanja kamnine. Pogosto lahko vodi do resnih nepričakovanih poškodb, ki pa jih lahko predvidimo le skozi dolgotrajne preiskave.

Preiskave kamnitih objektov, na katerih naj bi potekali restavratorski posegi, so zaradi varovanja objekta vedno narejene na minimalni količini in številu vzorcev. Zato ponovljivost meritev posameznih merjenih parametrov praviloma ni znana. Poleg tega kamnina ni material, ki bi bil vedno homogen čez celoten volumen objekta. Tako smo šele s primerjavo rezultatov vseh izvedenih preiskav lahko ugotavljali obstojnost litoloških členov kamnin, ki jih najdemo v kamnolomu Sedovec.

SKLEPI

Preiskave so pokazale razlike med lastnostmi obeh litoloških členov, in sicer ima rjav laminiran kremenov peščenjak nekoliko slabše obstojnostne lastnosti, saj ima večjo poroznost, vpijanje vode in dilatacijo zaradi vpijanja vode ter je bolj podvržen poškodbam zaradi zmrzovanja. Oba litološka člena po vgradnji tvorita sistem, v katerem se vsak člen razteza drugače, kar lahko privede do nenenakomernih pritiskov na meji med plastmi. Ob absorpciji vode se vsak člen kamnine obnaša drugače, saj je tudi pretok vode v vsakem členu drugačen. Pred-

postavljamo, da v kremenovem peščenjaku (dilatacija je 6x večja kot v peščenem biosparitu) verjetno prihaja do zastajanja vode na stiku v peščen biosparit, saj je evaporacija obratnosorazmerna hitrosti vpijanja vode. Takšna struktura kamnine je namreč ugodna za retencijo vode, ki lahko privede do „mehčanja“ strukture ter tudi povečanja nevarnosti razpadanja kamnine pri procesih zmrzovanja. Nasprotno pa je vpijanje vode pri peščenem biosparitu manjše in s tem evaporacija hitrejša. Kamnina ne zadržuje dolgo vlage, kar omejuje prevajanje vode med fazama močenje-sušenje, ki določajo „termo-hidrične“ pritiske, ki delujejo na kamnino, vgrajeno na objektu. Oba mehanizma, sušenje in močenje ter zmrzovanje in taljenje ledu, očitno povzročata razmike med zrni in prispevajo k izgubi kohezije kamnine. Rezultati tudi kažejo, da se poroznost kamnine, ki je izpostavljena delovanju okoljskim dejavnikom, poveča.

Glede na to, da je voda glavni dejavnik propadanja, je poznavanje pornega sistema, ki ga lahko ocenimo s petrofizikalnimi preiskavami, ključnega pomena pri študiju obstojnostih lastnosti in procesov propadanja kamnin. Pri tem je pomembno tudi natančna določitev parametrov vpijanja vode, ki nam osvetli razumevanje načina gibanja vode v določeni kamnini, saj na podlagi tega lahko sklepamo na posledice vpijanja vode in kristalizacije soli v njih. Vse te zgoraj uporabljene metode v kombinaciji s petrografskimi oz. mineraloškim preiskavami so tako nujne pri proučevanju procesov propadanja naravnega kamna.

SUMMARY

Use of petrophysical analysis for durability assessment and weathering degree of natural stone

Learning about quantity, shape, size and distribution of pores within the stone is a major significance when studying weathering phenomena or assessing durability of natural building stone. Article deals with petrophysical methods in order to estimate natural stone properties. The bulk and open porosity, saturation coefficient, capillarity, hydric dilatation and pore size distribution of stone from Sedovec quarry has been determined.

Studied stone is medium coarse siliceous calcium sandstone with transition to sandy biosparite. Sandstone consists mainly of quartz, on the contrary feldspars, lithic grains and muscovite are in minor proportions. Glauconite grains and fragments of different fossils (echinoderma, foraminifera, bivalvia, lithotamnia, bryozoi) represent allochemical components of sandstone. Cements consist mainly of calcite, while pyrite and glauconite is present in trace.

In attend to estimate stone microstructure the total porosity, porosity of 48 h, capillarity and hydric dilatation were measured. Results show some differences in properties of both lithological sequences present in the quarry. It is possible to observe the variety in porosity between fresh and deteriorated stone as well. Values of total porosity comprised between 9.85 % (sandstone) to 13,71 % (sandy biosparite). Values of porosity 48 h raised from 6.10 % (sandstone) to 10.58 % (sandy biosparite). These two parameters

allow us to determine the Hirschwald coefficient or saturation coefficient which value is in our case less than 0.8 what tells us about low susceptibility of studied stone to froze damages. Pore size distribution was given by Hg-porosimetry, which was carried out on fresh and weathered samples of stone. The main difference of both lithological sequences lies in quantity of large pores, which is higher in sandstone. Regarding fresh and weathered samples, it is obvious that bigger pores contain the sample, which was the most exposed to weathering phenomena. From capillary curves it is possible to obtain the A and B coefficients. Values of A coefficient are 0.043 $\text{gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$ for sandy biosparite and 0.072 $\text{gcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$ for sandstone. Values of B coefficient are 0.46 $\text{cmh}^{-1/2}$ for sandy biosparite and 0.65 $\text{cmh}^{-1/2}$ for sandstone. Values of hydric dilatation are 0.46 mm/m in case of sandy biosparite and 0.6 mm/m in case of sandstone.

Comparing both lithological sequences, sandy biosparite in first of all because of its low porosity show quite better properties regarding susceptibility to weathering. Additionally it has lower velocity of capillarity and hydric dilatation as well and lower susceptibility to froze weathering. Anyway, both – the sandstone and sandy biosparite - form a system, within which each behaves differently. It is to believe that on the sandstone – sandy biosparite are because of different dilatation produced different forces; also they represent a barrier in capillary transfer.

As water is considered to be one of the main factors of weathering, studying of pore system with petrophysical analysis means major significance in weathering phenomena of natural stone.

Zahvale

Avtorici se zahvaljujeva LRMH v Franciji, kjer so nam omogočili opravljanje nekaterih petrofizikalnih preiskav. Posebna zahvala gre tudi prof.dr. Venčeslavu Kavčiču iz kemijskega inštituta za opravljeno Hg-porozimetrijo.

VIRI

- AMOROSO, G.G. & FASSINA, V., Stone decay and conservation, Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. Materials science Monographs. Vol.11. Amsterdam: Elsevier, 1983. 453 str.
- BILBIJA, NENAD. Tehniška petrografija. Svojstva i primene kamene: Univerziteti udžbenik. Beograd: IRO » Naučna Knjiga«, 1984. 239 str.
- BILBIJA, NENAD IN GRIMŠIČAR, ANTON. Obstojnost arhitektonskega naravnega kamna iz Slovenije, *Geološki zbornik*, 1987, št. 8, str.151-160.
- BOS, K., *Weathering and conservation of ferruginous sandstones used as building material in Northern Belgium: The degree of master*. Brussel: Faculty of Medicine and Pharmacy of the Vrije Universiteit Brussel, 1990. 220 str.
- BOURGES, A., *Holistic Correlation of Physical and Mechanical Properties of Selected Natural Stones for Assessing Durability and Weathering in the Natural Environment*, Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften der Lunwigs-Maximilians- Universität München, 2006, 201p.
- GAL, G., *Influence de la microstructure de différents grès en oeuvre et de carrière sur leur résistance à l'altération*. Application aux grès à meules de la cathédrale Notre-Dame de Strasbourg. Travail de diplôme. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. 2004. 52 str.
- GOLEŽ, M., *Geološko vrednotenje kamnitih izdelkov iz miocenskih peščenjakov vzhodne Slovenije: magistrsko delo*. Ljubljana: Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, 1999. 122 str.
- GOLEŽ, M., MIRTič, B. & MLADENOVIČ, A., Študij procesov propadanja sljudnato-kremenovega peščenjaka iz Jelšingrada. *Materiali in Tehnologije*, 2004, let.38, št.1-2, str. 67-70.
- GOLEŽ, M., MIRTič, B., MLADENOVIČ, A. & KRAMAR, S., Reopening of an abandoned quarry of calcareous sandstone for the restoration of two cultural monuments in Slovenia. *10th Euroseminar on microscopy Applied to Building Materials*. Paisley, 2005.
- GOSSELIN, C. *Le ciment romain. Une source potentielle de sulfates dans la dégradation des pierres de la Cathédrale de Bourges: Travail du Master*. Paris: Université Paris 7 et Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 2005. 81 str.
- KRAMAR, S., MIRTič, B., GUNDE-CIMERMAN, N., ZALAR, P. & GOLEŽ, M., Vpliv mineralne sestave in mikroorganizmov na propadanje peščenjaka iz kamnoloma Sedovec. Influence of mineral composition and microorganisms on sandstone degradation from Sedovec quarry. *RMZ-Materials and Geoenvironment*. 2006, v tisku
- LAURENT, J.-P., Capillary Water Transfert in Stone Materials: Theoretical and Experimental Aspects. Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.lthe.hmg.inpg.fr/~laurent/PDFs/Communications/98EASCParis.PDF>
- RILEM 25 – PEM, Recommended tests to measure the deterioration of stone and to asses the effectiveness of treatment methods, Bordas-Dunod.1980
- SIST EN 13755:2002 - Preskušanje naravnega kamna – Ugotavljanje vpijanja vode pri atmosferskem tlaku - Natural stone test methods - Determination of water absorption at atmospheric pressure.
- SIST EN 1925:2000 - Preskušanje naravnega kamna - Ugotavljanje vpijanja vode zaradi kapilarnega dviga - Natural stone test methods - Determination of water absorption coefficient by capillarity.

- SIST EN 1936:2000 - Preskušanje naravnega kamna - Ugotavljanje prostorninske mase brez por in votlin in prostorninske mase s porami in votlinami ter skupne in odprte poroznosti - Natural stone test method - Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity.
- SNETHLAGE, R. IN WENDLER, E. Moisture Cycles and Sandstone degradation. V *Saving Our Architectural Heritage. The Conservation of Historic Stone Structures. Dahlem Workshop Report*. Edited by Baer, N.S. in Snethlage, R. Berlin: Freie Universität Berlin, 1996. str.7-24.
- VESEL, J. & SENEGAČNIK, A., *Poročilo o rezultatih predhodnega raziskovanja naravnega kamna - peščenjaka na območju opuščenega kamnoloma Sedovec pri Šmarju pri Jelšah*. Ljubljana: Geološki zavod Slovenije, 2002. 10 str., 5 pril.
- WENDLER, E. New materials and approaches for the Conservation of Stone. V *Saving Our Architectural Heritage. The Conservation of Historic Stone Structures. Dahlem Workshop Report*. Edited by Baer, N.S. in Snethlage, R. Berlin: Freie Universität Berlin, 1996. str.181-198.
- WINKLER, E.M., *Stone: Properties, Durability in Man's Environment*. Verlag, Berlin Heidelberg New York: Springer, 1997. 313 str.