

Geol. vjesnik	Vol. 36	str. 117—129	Zagreb 1983.
---------------	---------	--------------	--------------

UDK 552.53:552.54

Izvorni znanstveni rad

Topive soli u karbonatnim stijenama

Branko CRNKOVIĆ i Vera BABIĆ

Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6 YU - 41000 Zagreb

U uzorcima karbonatnih stijena iz ležišta arhitektonsko-građevnog kamena u području vanjskih Dinarida određene su količine sulfata i klorida, aniona inicijalnih topivih soli sadržanih u kamenu. Dobiveni podaci, dosad nepostojeći u našoj literaturi, omogućit će uspoređivanja s podacima o topivim solima u oštećenom kamenu ugrađenom u objektima. Podaci će pomoći u odgovorima na često postavljana pitanja, koliko su takva oštećenja, koja se manifestiraju eflorescijom i tvorbom korica i praškastog gipsa, ovisna o inicijalnim topivim solima, a koliko su rezultat djelovanja zagađene atmosfere, kapilarne vlage, ili betonske podloge. U odnosu na analizirane uzorke izvore moguće eflorescencije i subflorescencije na licu ugrađenog kamena treba tražiti van njegovog inicijalnog sastava.

UVOD

Objavljenih podataka o topivim solima sadržanim u karbonatnim stijenama koje se upotrebljavaju kao arhitektonsko-građevni kamen, u svjetskoj literaturi ima relativno malo. U našoj zemlji takvih objavljenih podataka i radova nema. Zbog toga smo smatrali korisnim, da analiziramo kloride i sulfate u kamenu iz ležišta karbonatnih stijena, u kojima se eksploatira arhitektonsko-građevni kamen. Ti podaci omogućit će uspoređivanja inicijalnih topivih soli u ugrađenom kamenu s količinom soli u oštećenom kamenu građevnih objekata. Eflorescencija ili cvjetanje na površinama kamenih obloga građevina redovito se pripisivalo, ili izluživanju alkalija iz cementnog morta kojim su kamene ploče pri ugrađivanju zaljevano i iz betonske podloge obloženog objekta, ili zagađenju atmosferi urbanog i industrijskog okoliša, odnosno unosom pri podizanju kapilarne vlage. Na kristalizaciju kalcijevog sulfata djelovanjem zagađene urbane atmosfere u Zagrebu ukazao je L. M a r i ć (1938), opisavši pretvorbu kalcita u gips, s time, da u uzorcima kamena iz kamenoloma sulfat nije utvrđen, dok je uzorak subflorescencije ili praha ispod korice kamena, uzet s balustrade južnog zvonika Zagrebačke katedrale, sadržavao 23,74% gipsa.

Na moguće cvjetanje zbog sadržine topivih soli u vapnencima i dolomitima, kao i njihov utjecaj na otpornost ugrađenog kamena, ukazali su J. E. L a m a r i R. S. S h r o d e (1953). Oni su odredili količinu topivih soli u 29 uzoraka vapnenaca i dolomita paleozojske starosti iz Illinoisa. Od aniona su analizirali količinu bikarbonata (HCO_3^-), sulfata (SO_4^{--}) i klorida (Cl^-). Težinski udio sulfata iznosio je od 0,001 do 0,184%, sa srednjom vrijednosti za vapnence 0,038%, a za dolomite 0,028%. Težinski udio

klorida iznosio je od 0,003 do 0,100%, sa srednjom vrijednosti za vapnenice 0,012%, a za dolomite 0,045%. Rendgenskom analizom u izluženim solima, u 21 uzorku odredili su NaCl, u 11 uzoraka CaSO₄, u 7 uzoraka KCl, u 5 uzoraka MgSO₄ i u 1 uzorku MgCl₂. Osim toga, u 17 uzoraka odredili su CaCO₃, izlužen vodom kao bikarbonat, a u 7 uzoraka Mg(OH)₂ · 2MgCO₃. Autori su utvrdili, da ne postoji korelacija između količine i vrste soli s geološkim dobom.

Usporedbu topivih soli u kamenu iz ležišta i oštećenom kamenu većeg broja objekata u Španiji detaljno je obradio J. I. Herrero (1967). U 9 analiziranih uzoraka kamena iz ležišta, udio klorida iznosi od 0,001 do 0,016%. Sulfat je od 9 uzoraka određen u 5, s udjelom od 0,006 do 0,117%. Kao primjer povećanja soli u oštećenom kamenu ugrađenom u objektu navodimo kamen iz ležišta Aznaitin koji sadrži 0,012% klorida, a sulfat ne sadrži, dok oštećeni kamen na katedrali u Granadi sadrži 0,625% sulfata i 1,050% klorida. Enormna povećanja topivih soli u ugrađenom kamenu ukazuju na oštećenja nastala pod utjecajem zagađenog urbanog okoliša.

METODE ISPITIVANJA

Uzorci za ispitivanja uzimani su iz stijenske mase neposredno na zasječenim kosinama radnih etaža aktivnih kamenoloma, a dijelom su to bile jezgre dobivene istražnim bušenjem; dio uzoraka uzet je na kosinama etaža nekoć aktivnih kamenoloma, a neznatan dio uzoraka uzet je iz dubljih dijelova prirodnih površinskih izdanaka. Uzorci su uzeti u karbonatnim naslagama vanjskih Dinarida. U području *Istre* analizama su obuhvaćeni ovi kamenolomi: *Kanfanar* (oznake uzoraka Is-1 do Is-7), *Tri jezerca* (Is-8 do Is-10), *Voštani* (Is-11), *Korenići* (Is-12 i Is-13), *Selina* (Is-14 i Is-15), *Lucija* (Is-16 do Is-20), *Kirmenjok* (Is-21) i *Gradina* (Is-22). U području *Dolce Dolca* analizama su obuhvaćeni ovi kamenolomi: *Mosor* (oznake uzoraka Mo-1 do Mo-4), *Dolit* (Mo-5 i Mo-6) i *Jadran zeleni* (Mo-7 i Mo-8). U području *Posušja* analizama su obuhvaćeni ovi kamenolomi: *Bosiljna* (oznake uzoraka Po-1 do Po-4), *Cesića draga* (Po-5 do Po-7) i *Sovija draga* (Po-8 i Po-9). U području *Pučića* na otoku Braču analizama su obuhvaćeni ovi kamenolomi: *Punta* (oznake uzoraka Pu-1 do Pu-4), *Barbakan* (Pu-5 do Pu-11), *Kupinovo* (Pu-12 do Pu-14), *Sivac* (Pu-15 do Pu-18), *Dračevica* (Pu-19 do Pu-25), *Lozna* (Pu-26), *Samograd* (Pu-27) i *Spliska stara* (Pu-28). U području *Selca* na otoku Braču analizama su obuhvaćeni ovi kamenolomi: *Glave* (oznake uzoraka Se-1 do Se-8), *Zečevo* (Se-9 do Se-16), *Žaganj dolac* (Se-17 do Se-19), *Oklad* (Se-20) i *Sveti Nikola* (Se-21). U području *Trogira* analizama su obuhvaćeni ovi kamenolomi: *Plano* (oznake uzoraka Tr-1 do Tr-9), *Vrsine* (Tr-10 i Tr-11) i *Voluja* (Tr-12). Svi analizirani uzorci kamena osim uzoraka Is-21, Is-22, Mo-7, Mo-8 i Se-20 pripadaju naslagama krede. Uzorci oznake Is-21 i Is-22 su gornjojurske starosti, uzorci Mo-7 i Mo-8 su eocenske starosti, a uzorak Se-20 je najvjerojatnije paleogenske starosti. Prema tome, analizama je prvenstveno zahvaćeno područje u kojemu je bio najveći dio antičkih kamenoloma (područje *Istre* i otoka *Brača*), a koje je i danas poznato kao posebno produktivno s obzirom na industriju arhitektonsko-građevnog kamena. To područje su N. Bilbija i dr. (1975) s punim pravom izdvojili kao istarsko-dalmatinski pojas ležišta arhitektonsko-građevnog kamena jadranskog tipa razvoja krede.

Uzorci kamena iz nabrojanih ležišta determinirani su mikroskopski. Upijanje vode određeno je prema standardu (JUS B. B8. 010).

Za određivanje topivih soli, odnosno aniona SO_4^{--} i Cl^- , uzeto je do 5 g smrvljenog uzorka, osušenog na $+110^\circ\text{C}$. Uzorak je mućkan u 250 ml destilirane i prokuhane vode, da se iz nje oslobodi CO_2 . Kloridi su određivani titracijom po metodi Mohra, obaranjem bijelog taloga srebrnog klorida, uz prisustvo iona CrO_4^{--} . Nakon što se oborio sav klorid, dolazi do obaranja crvenosmeđeg srebrnog kromata. Sulfati su određivani gravimetrijski, obaranjem s barijevom soli kao barijev sulfat.

LITOLŠKA ODREDBA UZORAKA

Za odredbu karbonatnih stijena korištena je modificirana klasifikacija R. L. F o l k a (1959), uzevši u obzir veličinu i izgled sastojaka, bez obzira na genezu, pa su pojmovi mikrit i sparit upotrebljeni kao opisni, a ne i genetski.

Kamen iz ležišta *Kanfanar*, *Tri jezerca*, *Voštani*, *Korenići* i *Selina* u Istri, pripada tipu »giallo d'Istria« ili »istarskom žutom«, što je uvriježeni komercijalni naziv za taj kamen s obzirom na njegovu žućkastu boju. Starosti je donjokredne (barrem-apt). U ležištima, što je posebno izraženo u kamenolomu Kanfanar, postoji ritmička sedimentacija, uz izmjenu kalcilutita ili mikritskog vapnenca i onkolitnog vapnenca. Mikritski vapnenac sadrži mjestimice brojne skelete školjke *Requena amonia*, kojih presjeci daju kamenim pločama posebnu dekorativnost. Onkolitni vapnenci su orašastog izgleda. Onkoidi ovalnih oblika i veličina oraha, nastali nakupljanjem karbonatnog mulja u busenju modrozelenih algi, redovito su tamnije žućkasto nijansirani od okolnog kalcitnog agregata, pa i oni daju kamenu posebnu dekorativnost.

Kamen iz ležišta *Lucija* je gornjokredne starosti. Determiniran je kao organogeni vapnenac, odnosno biosparmikrit i sparmikritski biorudit. Organogena bituminozna supstancija, kao prirodni pigment, boji kamen u različitim nijansama sive boje.

Kamen iz ležišta *Kirmenjka* i *Gradina* poznat kao tip »orsera« je gornjojurske starosti (portland). Boje je žućkaste do bjeličastožute i boje slonovače. Determiniran je kao mikritski vapnenac ili kalcilutit, izgrađen od mikritskog kalcita izometričkog habitusa, dimenzija zrna reda veličine 0,00X mm. Kamen je vrlo gust, plitkoškoljkastog loma i glatke površine preloma. Posebnu dekorativnost kamenu daju brojni paralelni stiloliti, koji se mogu pratiti duž cijelog profila kamenoloma, dužina po nekoliko stotina metara.

Kamen iz ležišta *Mosor*, bjeličaste do bjeličastosivkaste boje, je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni vapnenac, odnosno kao biomikrit i biointrasparmikrit. Udio skeletnog detritusa, mikroorganizarna i ostataka školjaka, iznosi približno 15%. Dimenzije mikritskog kalcita iznose od 0,000X do 0,005 i 0,008 mm, rijeđe do 0,012 mm.

Kamen iz ležišta *Dolit*, žućkastobijele do krem boje, također je gornjokredne starosti (cenoman). Determiniran je kao vapnenac, odnosno mikrit i brečasti intrasparmikrit. Dimenzije mikritskog kalcita iznose od 0,000X do 0,008 mm, rijeđe do 0,015 mm. Ovalni intraklasti mikritske građe su dimenzija od 0,075 do 0,55 mm.

Kamen iz ležišta *Jadran zeleni*, izrazite klastične strukture i zelenosive boje, eocenske je starosti. Determiniran je kao biokalkarenit, s neznatno naglašenim razlikama u krupnoći sastojaka. Sadrži obilje kalcitnih skeleta prvenstveno foraminifera, te podređeno krhotine školjaka i skeleta ostalih fosila, uz neznatan udio čestica kvarca, kalcedona i mikritskog vapnenca, cementirane kalcitom.

Kamen iz ležišta *Bosiljna*, porozan i šupljikav, bjeličaste do snježnobijele boje, gornjokredne je starosti (turon-senon). Determiniran je kao organogeni rudistni vapnenac, odnosno biosparmikrit i sparmikritski biorudit, u ovisnosti o tome, dali sadrži sitan skeletni detritus rudista, ili su ostaci rudista krupni. Udio mikritskog i sparitskog kalcita je ojednak. Dimenzije mikrita iznose od 0,000X do 0,008 mm, a sparita do 0,50 mm. Intraklasti mikritske građe su rijetki.

Kamen iz ležišta *Cesića draga*, različitih nijansi žućkastosive i smeđastosive boje, je gornjokredne starosti (cenoman-turon). Determiniran je kao organogeni vapnenac, odnosno biosparmikrit. Skeletni detritus rudista i foraminifere izgrađuju od 20 do 40% sastojaka. Matriks se sastoji od mikritskog kalcita s manjim udjelom sparita.

Kamen iz ležišta *Sovija draga*, izrazite klastične strukture, različitih nijansi smeđastosive i crvenkastosive boje, je gornjokredne starosti (cenoman-turon). Determiniran je kao brečasti sparmikritski vapnenac i vapnenjačka breča.

Kamen iz ležišta *Punta i Barbakan*, komercijalno poznati kao »veselje« tip »unito« i »fiorito«, gornjokredne je starosti (senon). Determiniran je kao organogeni rudistni vapnenac, odnosno tip »unito« kao biosparmikrit, a tip »fiorito« kao sparmikritski biorudit. Značajka »unita« je da u sparmikritskom matriksu sadrži sitan skeletni detritus rudista, a »fiorito« sadrži krupne ostatke skeleta. Dimenzije mikritskog kalcita iznose od 0,000X do 0,005 mm, rijeđe do 0,01 mm. Dimenzije sparita su najvećim dijelom do 0,50 mm, rijeđe ima zrna do 0,85 x 2,60 mm.

Kamen iz ležišta *Kupinovo* sličnih je značajki kao iz dva prethodno opisana ležišta.

Kamen iz ležišta *Sivac*, sive boje, također je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao dolomitični vapnenac odnosno mikrit i dismikrit. Kamen homogene teksture komercijalno je poznat kao »unito«, a kamen prošaran s tamnije sivim prugama kao »venato«. Udio dolomita, često kristaliziranog u idiomorfno razvijenim romboedrima, iznosi od 30 do 50%.

Kamen iz ležišta *Lozna; Samograd i Spliska stara*, također je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni vapnenac, odnosno biomikrit i biosparmikrit.

Kamen iz ležišta *Glave* je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni vapnenac i dolomitični vapnenac, odnosno kao biosparmikrit, biointrasparmikrit, dolomitični mikrit, dolomitični biomikrit, dolomitični biointrasparmikrit i dolomitični biosparmikrit, u ovisnosti o udjelu skeletnog detritusa, intraklasta, mikritskog i sparitskog kalcita, te dolomita.

Kamen iz ležišta *Zečevo* je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao dolomitični vapnenac i organogeni vapnenac, odnosno kao dolomitični mikrit, dolomitični biomikrit i dolomitični biosparmikrit. Kamen iz

ležišta Glave i Zečevo može biti homogena teksture, poznat kao tip »unito«, ili sadrži tamnije pruge kad je poznat kao »venato«. Tamne pruge su obogaćene dolomitom i pigmentirane organogenom bituminoznom supstancijom.

Kamen iz ležišta *Zaganj dolac* je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni rudistni vapnenac, odnosno kao biosparmikrit i sparmikritski biorudit. Tamnosmeđe je obojen od prirodnog pigmenta, organogene bituminozne supstancije. Posebnu dekorativnost mu daje skeletni detritus rudista, svijetlije nijansiran od okolnog matriksa.

Kamen iz ležišta *Oklad*, izrazite klastične strukture, je paleogenske starosti. Determiniran je kao vapnenjačko-dolomitna breča.

Kamen iz ležišta *Sveti Nikola* je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni vapnenac, odnosno kao biosparmikrit.

Kamen iz ležišta *Plano* je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni rudistni vapnenac, odnosno kao biosparit i biosparmikrit. Posebnu dekorativnost na površini poliranih kamenih ploča daje mu sitan skeletni detritus rudista, koji je tamnije žućkasto nijansiran od spariškog i sparmikritskog matriksa.

Kamen iz ležišta *Vrsine* je gornjokredne starosti (senon). Determiniran je kao organogeni rudistni vapnenac, odnosno kao biosparit i biosparmikrit.

Kamen iz ležišta *Voluja* je gornjokredne starosti. Determiniran je kao organogeni vapnenac, odnosno kao fosiliferni dismikrit i biosparit, dijelom prekrizaliziran i mramorastog izgleda. Dimenzije zrna sparita iznose do 3 mm. Zbog različite orijentacije krupnijih kalcitnih zrna, od ploha kalavosti dobro se reflektiraju zrake svijetla, pa takva zrna »cakle«, po čemu narod taj kamen zove »caklenjak«.

U determinaciji karbonatnih stijena korištena je terminologija koju je uveo R. L. Folk (1959), podjelivši sastojke na alokeme (fosilni ostaci, intraklasti, ooliti, peleti), mikrit i sparit. Intraklasti su prerađene čestice karbonatnog mulja redovito mikritske građe. Mikrit je poluprozračan, mikrokrystalast kalcit matriksa ili cementa u vapnencu, koji se sastoji od kemijski taloženog kalcitnog mulja, dimenzija ispod 4 mkm. Sparit je pročan kalcit krupnijeg zrna, nastao kao intergranularni ili međuzrni sastojak u vapnencu, dimenzija iznad 10 mkm.

KOLIČINA ANIONA TOPIVIH SOLI

Količina aniona topivih soli, klorida i sulfata, u analiziranim uzorcima, te određeno upijanje vode, dato je u tablici 1. Analitički podaci grupirani su po ležištima. Kad je u ležištu analizirano više uzoraka, dat je podatak najmanje (min), najveće (maks) i srednje vrijednosti (sred. vr.)

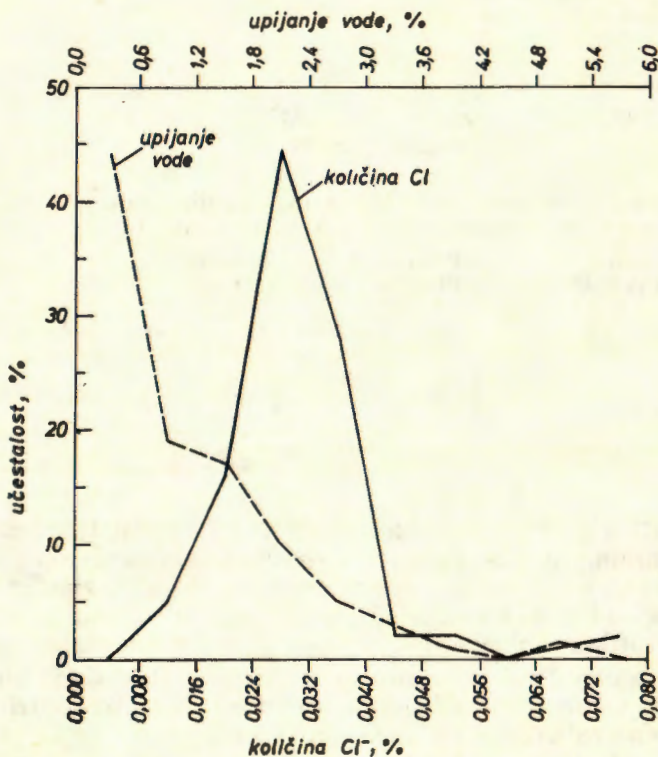
Kloridi su utvrđeni i određeni u svim analiziranim uzorcima. Njihova količina iznosi od 0,013 do 0,079%. Varijaciona krivulja udjela topivih klorida približava se normalnoj raspodjeli, s maksimalnom učestalosti od 44% za interval od 0,024 do 0,032% (sl. 1). Količina topivih klorida u analiziranim uzorcima ne ovisi o sastavu karbonatne stijene u odnosu na udio kalcita i dolomita, te fosilnih skeleta, intraklasta, mikrita i sparita; o upijanju vode (sl. 2), kao ni o lokaciji uzetog uzorka u ležištu. Na priloženom dijagramu upijanje vode-količina Cl⁻ (sl. 2) figurativne točke analiziranih

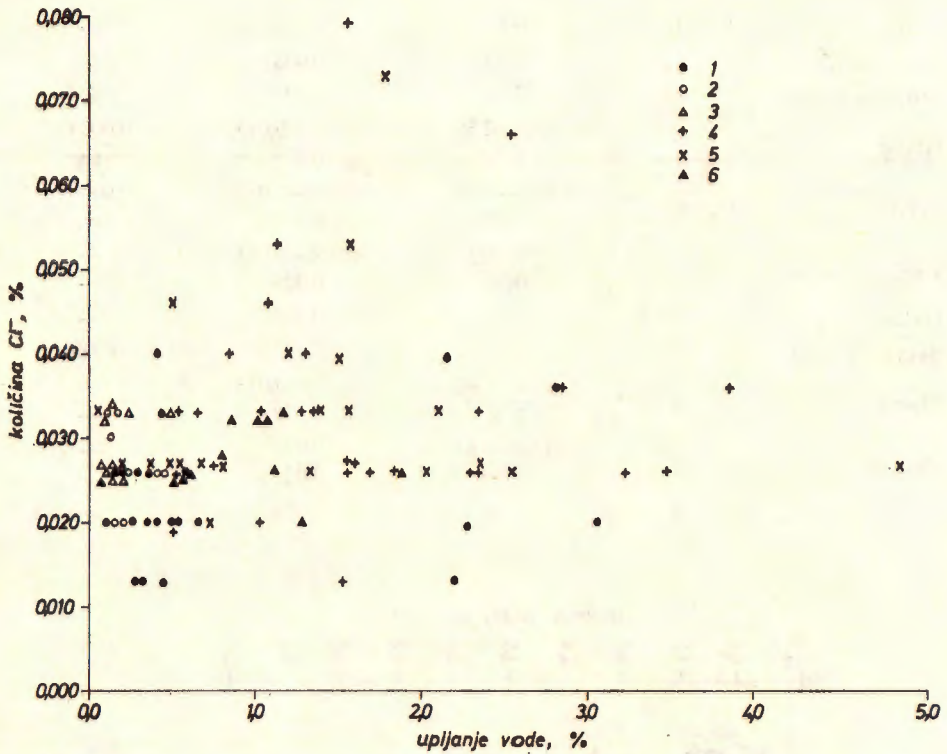
Tablica — Table 1

Upijanje vode i količina aniona u analiziranim uzorcima
Water absorption and the quantity of anions in the analyzed samples

Ležište Deposit	Broj uzoraka Number of samples	Upijanje vode water absorbtion %	Cl- %	SO ₄ - %
		Min-maks sred. vr. Min-max mean val.	Min-maks sred. vr. Min-max mean val.	Min-maks sred. vr. Min-max mean val.
Kanfanar	7	0,26—0,62 0,47	0,013—0,040 0,025	0,000—tr. tr.
Tri jezercu	3	0,15—0,39 0,26	0,020—0,026 0,022	0,000—0,127 0,061
Voštani	1	0,50	0,020	tr.
Korenići	2	0,27—0,46 0,365	0,013 0,013	— —
Selina	2	0,25—0,26 0,255	0,020—0,026 0,023	— —
Lucija	5	2,16—3,05 2,50	0,013—0,039 0,024	— —
Kirmenjask	1	0,17	0,026	—
Gradina	1	0,09	0,020	—
Mosor	4	0,18—0,41 0,28	0,026—0,033 0,028	0,000—0,056 0,014
Dolit	2	0,13—0,14 0,135	0,020—0,026 0,023	— —
Jadran zeleni	2	0,20—0,23 0,215	0,020 0,020	0,000—0,084 0,042
Bosiljna	4	0,11—0,47 0,25	0,026—0,033 0,029	0,051—0,085 0,066
Česića draga	3	0,12 0,12	0,026—0,033 0,028	0,017—0,065 0,047
Sovija draga	2	0,08—0,10 0,09	0,026—0,033 0,0295	0,051—0,058 0,0545
Punta	4	1,28—2,52 1,96	0,033—0,079 0,053	0,000—tr. tr.
Barbakan	7	0,65—1,69 1,11	0,026—0,053 0,036	0,000—tr. tr.
Kupinovo	3	1,04—1,82 1,47	0,026—0,033 0,029	— —
Sivac	4	0,52—2,35 1,43	0,020—0,040 0,028	0,000—tr. tr.
Dračevica	7	0,55—3,86 2,14	0,013—0,033 0,026	0,000—tr. tr.

Lozna	1	0,52	0,026	—
Samograd	1	2,86	0,033	0,063
Spliska stara	1	2,31	0,026	0,055
Glave	8	$\frac{0,49-2,55}{1,37}$	$\frac{0,026-0,073}{0,035}$	$\frac{0,000-tr.}{tr.}$
Zečevo	8	$\frac{0,49-4,83}{1,85}$	$\frac{0,020-0,053}{0,033}$	$\frac{0,000-tr.}{tr.}$
Žaganj dolac	3	$\frac{0,05-0,37}{0,20}$	$\frac{0,026-0,033}{0,028}$	—
Oklad	1	1,56	0,033	—
Sveti Nikola	1	0,69	0,027	0,060
Plano	9	$\frac{0,67-1,85}{1,08}$	$\frac{0,020-0,033}{0,028}$	—
Vrsine	2	$\frac{0,56-0,63}{0,595}$	$\frac{0,026}{0,026}$	—
Voluja	1	0,11	0,026	—

Sl. 1. Varijacione krivulje raspodjele upijanja vode i količine aniona Cl⁻.Fig. 1. Variation curves of water absorption and quantity of anion Cl⁻ distribution



Sl. 2. Dijagram: upijanje vode — količina Cl⁻ u analiziranim uzorcima obrađenih ležišta arhitektonsko-građevnog kamena. Oznake:

- | | | |
|---------------|-----------|----------|
| 1 Istra | 3 Posušje | 5 Selca |
| 2 Dolac Donji | 4 Pučišća | 6 Trogir |

Fig. 2. Diagram: water absorption — quantity of Cl⁻ in analyzed samples from deposits of building stone that have been studied. Markers:

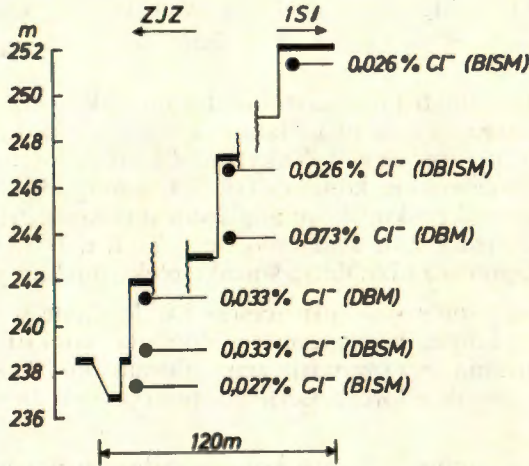
- | | | |
|---------------|-----------|----------|
| 1 Istra | 3 Posušje | 5 Selca |
| 2 Dolac Donji | 4 Pučišća | 6 Trogir |

uzoraka tvore statistički oblak. To ukazuje, da nema korelacije između ta dva određivana parametra. Kao primjer neovisnosti količine topivih klorida o lokaciji uzorka u ležištu, duž vertikalnog profila, s naznačenim sastavom, dajemo skicu ležišta Glave (sl. 3). U tom ležištu su uzorci uzimani duž vertikalnog profila eksploatacijskih etaža, okomito na slojevitost.

Promjene sastava označene su na profilu kraticama. Određene količine topivih klorida ne pokazuju pravilnosti i ovisnosti o dubini uzimanja uzorka, s obzirom na zaljezanje karbonatnih stijena.

Topivi sulfati u mjerljivim količinama sadržani su u 16% analiziranih uzoraka, u 17% uzoraka sulfat je utvrđen u tragovima (tr.). U 67% uzoraka reakcija na sulfat bila je negativna.

Rastopine topivih soli uzoraka Mo-8, Po-3, Po-6 i Pu-3 isparene su do suha, a suhi ostatak analiziran je rendgenski. U svim uzorcima rendgenski je određena sol NaCl, a u uzorku Po-6 i kalcijev sulfat poluhidrat ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Zahvaljujemo dr D. Slovencu za izrađene rendgenske analize.



Sl. 3. Skica ležišta Glave s lokacijama uzetih uzoraka, oznakama količina Cl^- u % i petrološkim odredbama:

BISM	biointrasparmikrit
DBISM	dolomitični biointrasparmikrit
DBM	dolomitični biomikrit
DBSM	dolomitični biosparmikrit

Fig. Sketch of the deposit Glave with locations of samples collected, quantities of Cl^- in %, and petrological determinations:

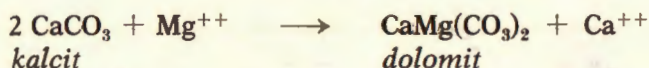
BISM	biointrasparmicrite
DBISM	dolomitic biointrasparmicrite
DBM	dolomitic biomicrite
DBSM	dolomitic biosparmicrite

DISKUSIJA

Topive soli u karbonatnim stijenama mogu biti intergranularne ili međuzrne, kristalizirane u punom prostoru, te intragranularne, odnosno uklopljene u zrna kalcita i dolomita.

Da li će topiva sol sadržana u karbonatnoj stijeni biti intergranularna ili intragranularna ovisi o singenetskim i postgenetskim procesima, znači o uvjetima koji su postojali u toku procesa sedimentacije i nakon što je kalcitni mulj istaložen. Talženjem finog kriptokristalastog do mikrokristalastog kalcitnog mulja i njegovom litifikacijom nastaje mikritski vapnenac ili mikritski matriks u kom su uronjeni ostali alokemi sastojci. Takav mikritski matriks je fino porozan. Njegova zrna mogu biti polygonalna (sl. 4a), ali mogu imati i romboedrijske obrise (sl. 4b). U izvanred-

no finom pornom prostoru mogu biti sadržane topive soli. U kristalici i zrnima mikritskog kalcita i kod velikih povećanja ne mogu se zapaniti uklopici stranih krutnih i tečnih sastojaka. Intragranularne topive soli mogu biti »uhvaćene« u kristale »domaćina« pri rastu dolomita ili sparitskog kalcita. Procesom dolomitizacije nastaje dolomit, odnosno dolomi-



tični vapnenac. Idioblasti tako nastalog dolomita koji nastaje zamjenjivanjem alokemih sastojaka, te mikritskog i sparitskog kalcita, mogu pri svom rastu uklopiti i topive soli. Takvi idioblasti redovito su manje ili više pravilnih romboedrijskih kontura (sl. 5a), a mogu biti i skeletaste građe (sl. 5b), koja se mikroskopskom analizom u polarizacijskom mikroskopu ne može registrirati. Zahvaljujemo dr J. Tuđi u Istraživačkom centru »Chromosa« u Zagrebu za izrađene snimke elektronskim mikroskopom.

Intragranularne topive soli »uhvaćene« i uklopljene u zrnima sparikalcita i dolomita, iz kamenih elemenata obloge na objektu ne mogu biti isprane atmosferilijama, bez otapanja zrna »domaćina«. Takve soli ne mogu prema tome biti uzrok eflorescencije na površinama lica kamenih ploča obloge.

Intergranularne topive soli, one koje se nalaze u pornom prostoru kamena mogu se atmosferilijama iz kamenih elemenata obloge objekata polagano ispirati. Kvašenjem kamena topive soli se rastapaju, a sušenjem, u rastopini polagano migriraju prema površini kamena, odnosno na njegovu površinu. Kod toga na licu kamena može doći do eflorescencije. Intenzitet eflorescencije bi prema tome morao ovisiti o količini intergranularnih topivih soli u kamenu.

Našim određivanjima količina topivih soli u analiziranim uzorcima karbonatnih stijena nismo lučili ta dva tipa soli. To zbog toga, što još nema razrađene metode za njihovo sigurno odvajanje u toku ispitivanja, odnosno pripremanja uzoraka. Znači, da dobivene vrijednosti, s obzirom da su uzorci bili smrvljeni do mikronskih dimenzija, obuhvaćaju i intergranularne i eventualno prisutne intragranularne topive soli.

U tablici 2 dajemo pregled moguće ukupne količine topive soli NaCl u kamenim elementima određenih dimenzija. U pregledu su uzete vrijednosti koje odgovaraju srednjoj količini od 0,029%, koja je najučestalija, s učestalosti 44%. Ujedno je uzeta i maksimalna određena vrijednost od 0,079%, s učestalosti svega 2% analiziranih uzoraka.

U razmatranje je uzeta ploča kamena površine 2500 cm² i debljine 3 cm. Ujedno je uzeta i srednja vrijednost volumne mase kamena = 2,65 g/cm³. Koeficijent preračunavanja klorida u NaCl = 1,648. Konačno je izražena količina soli po 1 cm² kamene ploče.

U prvom slučaju količina od 0,004 mg NaCl po 1 cm² površine kamenog elementa neznatna je da bi eflorescencija, kao i subflorescencija, na površini lica kamenog elementa uopće došla do izražaja. U drugom slučaju, kad je u račun uzeta maksimalno određena količina topivog klorida, količina od 0,01 mg NaCl po 1 cm² kamenog elementa također je neznatna, da bi vanjsko i unutarnje cvjetanje bilo posebno izraženo. Prema to-

Tablica — Table 2
 Topivi klorid u kamenom elementu
 Soluble chloride in stone element

dimenzije kamenog elementa dimension of stone element	volumna masa bulk density g/cm ³	masa kamenog elementa mass of stone element kg	količina — quantity of		
			Cl— mg	NaCl mg	[NaCl mg/cm ²
50 x 50 x 3 = 7500	2,65	19,875	5,8	9,56	0,004
50 x 50 x 3 = 7500	2,65	19,875	15,7	25,87	0,010

me, u odnosu na kamen obrađenih ležišta, izvore moguće eflorescencije i subflorescencije na licu ugrađenog kamena treba tražiti van njegovog inicijalnog sastava.

LITERATURA

- Bilbija, N., Crnković, B. i Grimšičar, A. (1975): Perspektivna područja za eksploataciju arhitektonsko-građevnog kamena u SFRJ. *Tehnika — Rudarstvo, Geologija, Metalurgija*, 26 (6), 1095—1102.
- Folk, R. L. (1959): Practical petrographic classification of limestones. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 43, 1—38.
- Herrero, J. I. (1967): Altératin de Calcires et des Grès utilisés dans la Construction. Ed. Eyrolles, Paris.
- Lamar, J. E. & Shrode, R. S. (1953): Water soluble salts in limestones and dolomites. *Econ. Geol.* 48 (2), 97—112.
- Marić, L. (1938): Litotamnijski vapnenjak (krečnjak) u prirodi i građevini. Zagreb.

Soluble Salts in Carbonate Rocks

B. Crnković and V. Babić

It has been determined that the building stone from the deposits in the area of the Outer Dinarides contains a quantity of anions of initial soluble salts (chlorides and sulphates). These data will enable a comparison of initial soluble salts in quarry stone with the quantity of salt found in the damaged stone of buildings and monuments.

Efflorescence and subflorescence in the stone covering of buildings is generally attributed either to the discharge of alkali from cement mortar used to bind built in stone plates and from the concrete structures of stone covered buildings, or to the pollution of atmosphere in urban and industrial environments, and by capillary moisture rise respectively.

L. Marić (1938) has drawn attention to the crystallization of calcium sulphate under the influence of atmospheric pollution in Zagreb, describing the transformation of calcite into gypsum. Samples of stone from the quarry where the stone used for building was mined did not contain any sulphate. The sample of subflorescence taken from the balustrade of the southern belfry of the cathedral in Zagreb contained 23.74 % of gypsum.

Samples used to determine soluble salts have been taken from the rock mass of the quarry immediately from the cut in slopes of the working of worked quarries. They were partly cores obtained by exploratory drilling with some samples having been taken from the faces of formerly worked quarries, others deriving from deeper parts of natural surface spurs. The analyses covered quarries in Istria, Dalmatia, the Dalmatian Zagora, Herzegovina, and the island of Brač. They covered in the first place the area with the largest number of quarries worked in the antiquity, but which are productive even at present.

The stone from the deposits Kanfanar, Tri jezera, Voštani, Korenici and Selina in Istria belongs to the type »giallo d'Istria«, the usual trade name of the stone, suggested by its yellow colour. It belongs to the Lower Cretaceous period. In the quarries there can be noticed rhythmic sedimentation with alternating calcilitite or micrite limestone and oncolite limestone.

The stone from the deposit Lucija is from the Upper Cretaceous and has been determined as biosparmicrite and sparmicrite biorudite.

The stone from the deposits Kirmenjak and Gradina, known as type »orsera«, belongs to the Upper Jurassic and has been determined as calcilitite. Its colour is whitish yellow or yellowish to ivory. The numerous stylolites make the stone particularly decorative.

The stone from the deposit Mosor belongs to the Upper Cretaceous period and has been determined as biomicrite and biointrasparmicrite.

The stone from the deposit Dolit is also Upper Cretaceous, having been determined as micrite and brecciated intrasparmicrite.

The stone from the deposit Jadran zeleni is from Eocene, determined as biocalcarenite.

The snow-white to whitish porous stone from the deposit Bosiljna, determined as biosparmicrite and sparmicrite biorudite, is Upper Cretaceous.

The stone from the deposit Cesića draga varies in nuances of yellowish grey and brownish grey, and belongs to the Upper Cretaceous period. It has been determined as biosparmicrite.

The stone from the deposit Sovija draga belongs to the Upper Cretaceous period, exhibits various nuances of brownish grey and reddish grey, and has been determined as brecciate sparmicrite and limestone breccia.

The stone from the deposits Punta, Barbakan, and Kupinovo, types »urito« and »florito«, have been determined as biosparmicrites and sparmicrite biorudites, and date from the Upper Cretaceous.

The stone from the deposit Sivac is also Upper Cretaceous and has been determined as dolomitic micrite and dismicrite.

The stone from the deposits Glave and Zečevo is Upper Cretaceous. It has been determined as dolomitic micrite, biomicrite and biosparmicrite.

The stone from the deposit Zaganj dolac is Upper Cretaceous. It has been determined as biosparmicrite and sparmicrite biorudite. It has a brownish colour deriving from organogenic bitumenous substance.

The stone from the deposit Oklad is Paleogenic, determined as limestone and dolomitic breccia.

The stone from the deposit Sveti Nikola is Upper Cretaceous and has been determined as biosparmicrite.

The stone from the deposits Plano and Vrsine is Upper Cretaceous. It has been determined as biosparite and biosparmicrite.

The stone from the deposit Voluja is Upper Cretaceous. It has been determined as fossiliferous dismicrite and biosparite.

Water absorption and the quantity of soluble salts in the samples analyzed is represented in table 1, with minimal, maximal and mean values indicated. Chlorid have been established and determined in all analyzed samples. The variation curve of the portion of soluble chlorides in the samples analyzed approximate to normal distribution (Fig. 1). Quantity of soluble chlorides in the samples does not depend either on the composition of the rock in relation to the portion of calcite and dolomite, fossil skeletons, intraclasts, micrites and sparites, or water absorption, and sample location in the deposit (Fig. 3). Soluble sulphates are contained in measurable quantities in 16 % of the samples, in 17 % of the samples it has been found in traces, while 67 % of the samples showed a negative sulphate reaction.

Soluble salts in carbonate rocks can be intergranular and intragranular, depending on syngenetic and postgenetic processes, i. e. on conditions during the process

of sedimentation and after the calcite mud has sedimented. Intergranular soluble salts are contained in the fine pores of the micrite matrix, from where they can be washed out by atmospheric moisture, which process causes efflorescence. Intragranular salts are »captured« in grains of the »host«, and cannot be washed out of the stone without dissolving the »host« grain, for which reason they cannot be the cause of efflorescence and subflorescence.

Table 2 gives an overview of the quantity of soluble NaCl in stone elements of particular dimensions. Considered are the mean and maximal quantities determined. It is sufficient that very small quantities dissolve in order to cause efflorescence and subflorescence of the stone element surface.

On basis of the research conducted with respect to the described stone deposits it has been established that causes of possible efflorescence and subflorescence on the face of building stone have to be searched for outside its initial composition.



4a



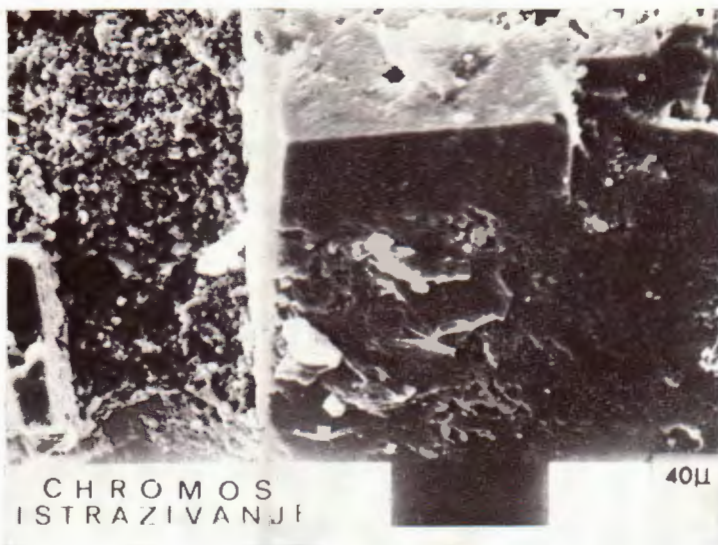
4b

Sl. 4a. Ležište Punta. Elektronsko mikroskopski snimak. Mikritski matriks u bio-sparmikritu s poligonalnim zrnima kalcita i finim intergranularnim porozitetom, u kojemu mogu biti sadržane intergranularne topive soli.

Fig. 4a. The deposit Punta. Electron microscopic photograph. Micritic matrix in bio-sparmicrite with polygonal calcite grains and fine intergranular porosity, possibly containing intergranular soluble salts.

Sl. 4b. Ležište Kanfanar. Elektronsko mikroskopski snimak. Mikritski kalcit u onkolitnom vapnencu. Zrna kalcita imaju jasno izražene romboedrijske obrise. U finom pornom prostoru mogu biti sadržane intergranularne topive soli.

Fig. 4b. The deposit Kanfanar. Electron microscopic photograph. Micritic calcite in oncolite limestone. Calcite grains exhibit clear rhombohedral contours. The fine pores may contain intergranular soluble salts.



5a



5b

Sl. 5a. Ležište Zečevo. Elektronsko mikroskopski snimak. Idioblast dolomita nastao dolomitizacijom u matriksu mikritskog kalcita. Zrno dolomita kao »domaćin« može sadržavati uklopljene intragranularne topive soli.

Fig. 5a. The deposit Zečevo. Electron microscopic photograph. Dolomite idioblast originated through dolomitization in the matrix of the micritic calcite. The dolomite grain as »host« can contain included intragranular soluble salts.

Sl. 5b. Ležište Zečevo. Elektronsko mikroskopski snimak. Idioblast dolomita skeletaste građe, nastao dolomitizacijom, u matriksu mikritskog kalcita. Zrno dolomita kao »domaćin« može sadržavati intragranularne topive soli.

Fig. 5b. The deposit Zečevo. Electron microscopic photograph. Dolomite idioblast of a skeleton structure originated through dolomitization in the matrix of the micritic calcite. The dolomite grain as »host« can contain intragranular soluble salts.