

Uporaba konfokalne laserske mikroskopije za ugotavljanje poroznosti naravnega kamna na primeru kalcitnega marmorja

Porosity of natural stone and use of confocal laser scanning microscopy on calcitic marble aged in laboratory

Alenka MAUKO¹, Tadeja MUCK², Ana MLADENOVICH¹ & Breda MIRTIC²

¹Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva ulica 12, SI-1000 Ljubljana;
e-mail: alenka.mauko@zag.si

²Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, SI-1000 Ljubljana

Ključne besede: poroznost, CLSM konfokalna laserska mikroskopija, slikovna analiza, naravni kamen, kalcitni marmor

Key words: porosity, CLSM confocal laser scanning microscopy, image analysis, natural stone, calcitic marble

Izvleček

Poroznost je ena izmed glavnih značilnosti naravnega kamna, ki vpliva na njegovo trajnost in funkcionalnost, ko se ta uporablja kot gradbeni material. Poleg tega so tudi sami mehanizmi propadanja že vgrajenega kamna povezani s spremembo poroznosti. Za določanje poroznosti naravnega kamna se uporabljajo različne posredne in neposredne tehnike. V članku je podan pregled, prednosti in pomanjkljivosti različnih metod. Laserska konfokalna mikroskopija ali krajše CLSM (confocal laser scanning microscopy) sodi med neposredne (mikroskopske) tehnike. Njena uporaba je na področju študija gradbenih materialov kljub številnim prednostim, med katerimi je ena najpomembnejših vizualizacija 3D prostora, manj poznana. Podan je primer uporabe konfokalne mikroskopije za kvalitativno ter kvantitativno vrednotenje poroznosti v kalcitnem poligonalnem granoblastičnem marmorju, ki se kljub svojim slabim trajnostnim lastnostim, pogosto uporablja kot gradbeni proizvod, zlasti v primeru fasadnih plošč. Ugotovljeno je bilo, da izpostavitve preiskovanega kalcitnega marmorja toplotno - hidričnim dejavnikom propadanja, znatno vpliva na spremembo poroznosti, zlasti na nastanek razpok med zrni. Tovrstno propadanje lahko uspešno ovrednotimo z uporabo CLSM metode, če so vzorci primerno pripravljeni in z razvojem ustreznih orodij slikovne analize.

Abstract

Porosity is one of the key characteristics of natural stone, which influences on durability as well as functionality of stone as building material. Further, deterioration processes themselves are also characterized by change of porosity. Different direct and indirect techniques can be used for porosity determination. In the following paper overview of these methods, as well as their advantages and disadvantages, is given. Confocal laser scanning microscopy (CLSM) is indirect (microscopic) technique. Despite its numerous advantages, among which 3D visualization of pore structure is of major importance, this technique is less known in the area of building materials. An example how CLSM can be applied for qualitative and quantitative evaluation of porosity of calcitic polygonal granoblastic marble is given in this paper. Studied marble has been, despite of its poor durability, often used as building material, especially in the case of claddings. It is shown that thermal hydric factors of deterioration can influence porosity significantly, especially formation of intergranular cracks. This kind of deterioration can be successfully evaluated with use of CLSM method, if samples are suitable prepared and if suitable image analysis tools are developed.

Uvod

Poroznost je po definiciji količnik med prostornino por V_p in celotno prostornino kamnine V (npr. SCHÖN, 2004), pogosto pa se uporablja za splošen opis poroznega značaja materiala (SIST ISO 15901-1, 2006). V tem primeru se poroznost nanaša na količine kot so povprečna velikost por, njihova velikostna porazdelitev in oblika ter specifična površina materiala. Porazdelitev, ve-

likost, oblika in vrsta por so pomembne lastnosti naravnega kamna, saj vplivajo na uporabnost in funkcionalnost kamnitega elementa, vgrajenega v objekt (trdnost materiala, občutljivost materiala na vpliv zmrzovanja in/ali kristalizacije soli, toplotno - hidrične deformacije). Po drugi strani je tudi za sam proces propadanja naravnega kamna pogosto značilna sprememba poroznosti, praviloma njeno povečanje. Tradicionalno se še vedno privzema, da visoka poroznost kamnine

kaže na njeno slabšo odpornost na delovanje zunanjih dejavnikov. Da temu ni vedno tako, so že relativno zgodaj dokazovali nekateri avtorji. HOWE (1910) pravi: »Stari rek 'Bolj kot je kamen porozen, bolj nevarna mu je zmrzal' ter 'Vrednost gradbenega kamna je obratno sorazmerna z njegovo poroznostjo', ne more več držati. Veliko bolj je odvisen od vrste poroznosti, kot pa od njene količine.«

Velikost, oblika, povezanost por v materialu definirajo način transporta vode, ki je eden izmed glavnih dejavnikov propadanja. Voda igra pomembno vlogo pri propadanju zaradi zmrzovanja (LITVAN, 1981; WESSMAN, 1997), pri čemer soli v vodni raztopini še povečajo občutljivost kamnine na zmrzal. Wessman je v svoji diplomski nalogi med drugim študirala vpliv nasičenja kamna z vodo na deformacijo kamna v času zmrzovanja. Ugotovila je, da je kritični količnik nasičenja za preiskane peščenjake 0,85. Do te vrednosti se kamnina skorajda ne deformira. Prav tako so številni avtorji v preteklih letih ugotovili, da nasičenost kamnine z vodo znatno povečuje njihovo toplotno deformacijo (TEAM, 2005; KOCH & SIEGSMUND, 2004). Zaradi kombiniranega vpliva povišane temperature in vode, se fasadne plošče raztezajo in deformirajo, konveksno ali konkavno ukrivljajo, zaradi česar lahko pride celo do odpadanja plošče iz fasadnega sklopa. Prav tako je pomemben dejavnik propadanja, zlasti plošč vgrajenih v zunanje tlake, kristalizacija soli, ki se uporablja kot preventiva proti poledici, v pornem prostoru, pri čemer je transport soli skozi kamnino možen samo v raztopini, ne pa v plinski fazi. Soli bodo kristalizirale tam, kje raztopina postane nasičena, zato so v tem primeru količina vlage, nasičenost kamnine in velikost por pomembni dejavniki (npr. BENAVENTE et al., 2007).

Klasifikacija por

Narava pornega prostora se med kamninami zelo razlikuje. Najpogostejša vrsta por v naravnem kamnu so praznine med mineralnimi zrni in razpoke (MALAGA-STARZEC, 2003). Obstaja več klasifikacij por glede na njihov nastanek, prepustnost, obliko ali velikost. S petrofizikalnega

stališča poroznost lahko klasificiramo kot *primarno*, ki je rezultat različnih geoloških, fizikalnih in kemijskih procesov v času nastanka kamnine ali kot *sekundarno*, ki nastane v času geološke zgodovine kamnine, to je v času tektonskih in geokemičnih procesov (SCHÖN, 2004). V to klasifikacijo niso uvrščene pore, ki nastanejo v času pridobivanja kamnine v kamnolomu, med njeno predelavo in uporabo v objektu. V takem primeru bi s stališča gradbenega proizvoda morda lahko govorili o terciarni poroznosti. Glede na petrografske sklop kamnin delimo pore na *intergranularne* ali *pore med zrni*, *intragranularne* ali *pore znotraj zrn*, na *razpoke in votline* (SCHÖPPE, 1982; SCHÖN, 2004), dodatno pa nekateri avtorji sem uvrščajo tudi *transgranularne razpoke* ali *razpoke, ki se širijo čez več zrn* (PASSCHIER & TROUW, 2005). Takšne pogosto najdemo tudi v primeru propadanja kamna (MAUKO et al., 2005). S stališča vede o materialih so za poznavanje funkcionalnosti materialov (naravnega kamna) zlasti pomembne pore velikosti nekaj nanometrov oziroma nekaj mikrometrov. V okviru IUPAC klasifikacije (KLOEBS et al. 2006, SIST ISO 15901-1) delimo pore v poroznih materialih glede na njihovo velikost v naslednje razrede: *mikropore*, katerih premer je manjši od 2 nm, *mezopore*, katerih premer je večji od 2 nm in manjši od 50 nm ter *makropore*, katerih premer je večji od 50 nm. Odprti prostori v kamnini, ki so večji od nekaj milimetrov, so luknje ali votlinice (MALAGA-STARZEC, 2003).

Merjenje por v kamnini

Za določanje poroznosti v materialih se uporabljajo različne metode, pri čemer se je pomembno zavedati, da zaradi različnih fizikalnih principov merjenja, uporabljenih medijev in velikosti por, največkrat rezultatov posameznih metod ne moremo enostavno primerjati med seboj. Poznati moramo razlike v principih metod, njihovo ločljivost in natančnost ter velikost por, ki jih lahko z določeno metodo merimo. Na sliki 1 je podan prikaz različnih tehnik glede na razpon velikosti por, ki jih še lahko uporabljamo za njihovo uspešno karakterizacijo.

Pore:		↓ Micro	↓ Mezo	Makro						
					Kapilarni transport			Pretok		
Neposredne metode	Optična mikroskopija				← →					
	SEM				← →					
Posredne metode	Hg porozimetrija				← →					
	Plinska adsorpcija	← →								
Premer por		1nm	10	100	1µm	10	100	1mm	10	100

Slika 1. Klasifikacija por in merilnih metod v povezavi z velikostjo por (FITZNER, 1994; WEB & ORR, 1997; MALAGA-STARZEC, 2004)

Figure 1. Classification of pores and measurement techniques for porosity determination (FITZNER, 1994; WEB & ORR, 1997; MALAGA-STARZEC, 2004)

Glede na to ali lahko pore dejansko opazujemo ali ne, delimo metode za določanje poroznosti v dve skupini: i) *neposredne metode* in ii) *posredne metode*. V prvo skupino spadajo različne mikroskopske tehnike (optična, fluorescenčna, vrstična elektronska in konfokalna laserska mikroskopija, tomografija), kjer porni prostor opazujemo v 2D prerezu ali 3D izseku kamnine. Na osnovi različnih tehnik kvantifikacije (npr. točkovno štetje, slikovna analiza) ter stereoloških principov lahko podamo 3D poroznost kamnine. Drug način, ki ga omogočajo nekatere moderne tehnike kot sta konfokalna mikroskopija in tomografija, pa je podajanje dejanske 3D poroznosti na osnovi analize slike 3D posnetkov. Tovrstne metode običajno zahtevajo obdelavo številnih podatkov in zato ustrezno razvita programska orodja. Med posredne metode spadajo različne absorpcijske ali adsorpcijske tehnike, ki so osnovane na različnih modelih. V to skupino spadajo: določanje odprte poroznosti z izračunom iz navidezne prostorninske mase, živosrebrova porozimetrija in plinska adsorpcija. Pregled nekaterih metod za določanje poroznosti materialov, njihove prednosti in pomanjkljivosti, so podane v tabeli 1.

Poleg navedenih pomanjkljivosti in prednosti bi lahko naštele še nekatere, npr. nevarnost za okolje in operaterja pri delu z Hg porozimetrom, dolgotrajne meritve pri pridobivanju reprezentativnih podatkov v primeru slikovne analize, omejitev obsega por pri plinski adsorpciji.

Uporaba konfokalne mikroskopije

Princip delovanja konfokalne laserske mikroskopije je bil opisan v predhodnem članku avtorjev (MAUKO et al., 2007) in v delu drugih avtorjev, tudi v slovenskem jeziku (npr. KREFT & RUPNIK, 1999). Tukaj naj ponovimo le, da gre za relativno novo metodo, ki se uporablja predvsem v medicini in biologiji, možnosti potencialne uporabe pa so na področju znanosti o materialih in v geologiji manj

poznane. Osnovni princip konfokalne mikroskopije je bil razvit že v 50 letih prejšnjega stoletja, vendar se je prvi komercialni instrument razvil šele v 90. letih 20. stoletja ob hkratnem razvoju računalnikov, digitalnih kamer, fotopomnoževalk in laserjev (CLAXTON et al. 2008). Prvi opis uporabe konfokalne laserske mikroskopije na področju kamna je podal leta 1995 FREDRICH s sodelavci in sicer ravno za vrednotenje pornega prostora v kamninah z različnimi poroznostmi. Z ustrezno pripravo vzorcev so lahko opazovali porni sistem kamnine do globina ca. 150 μm . Avtorji so predstavili metodo za dva primera in sicer za ugotavljanje značilnosti pornega prostora v povezavi s pretočnimi lastnostmi Fontaineblau peščenjaka in za določanje spremembe por zaradi obremenjevanja v Westerly granitu. V obeh primerih se je metoda pokazala kot uspešna za podrobno karakterizacijo por v 3D prostoru, ki z drugimi tehnikami ni mogoča. Poleg navedenega članka v literaturi redko najdemo primere uporabe konfokalne mikroskopije za ugotavljanje poroznosti in za kvantifikacijo površine kamna, čeprav je slednje bolj pogost vidik uporabe pri raziskavah materialov (npr. BECKER et al. 2001; KURTIS et al. 2003). Konfokalno mikroskopijo smo avtorji prvič uporabili 2006 leta za opazovanje por in razpok v betonih in staranih marmorjih. Za to je bilo potrebno razviti poseben postopek priprave vzorcev in sicer impregniranje poliranih obrusov z ustreznimi fluorescentnimi barvili ter orodja za 3D slikovno analizo CLSM posnetkov (MAUKO et al., v pripravi). Delni rezultati preiskav so bili že objavljeni (MAUKO et al., 2007).

Eksperimentalni del

Poroznost smo ugotavljali na dveh serijah vzorcev kalcitnega marmorja z granoblastično poligonalno mikrostrukuro. Marmor je bele barve z redkimi temnejšimi sivimi vključki. Še svež kamen se velikokrat pod prsti drobi v drobna zrna (angl. »sugaring«), kar je, poleg nastanka razpok,

Tabela 1. Prednosti in pomanjkljivosti metod za določanje poroznosti po MIKHAIL & ROBENS (1983) ter KLOEBS et al. 2006.

Table 1. Advantages and disadvantages of porosity determination methods (according to MIKHAIL & ROBENS (1983) and KLOEBS et al. 2006).

Metoda	Velikostni razpon por	Predpostavke	Prednosti	Pomanjkljivosti
Določanje odprte poroznosti z navidezne prostorninske mase	Celotni	-	Enostaven izračun, splošno poznana lastnost	-
Kvantitativna slikovna analiza	$d \geq 20 \text{ nm}$	Sferične pore	Merijo se lahko večje in manjše pore, možno preverjanje	Omejitve v primeru zelo velikih por, znatne napake pri debeloiznatih materialih in informacijah o površini za izračun prostorske porazdelitve, velik matematični napor
Sistemi slikovne analize	$d \geq 20 \text{ nm}$	-	Meritve velikosti por nepravilnih oblik, uporaba zbruskov, obrusov	Subjektivne meritve in informacija o površinah
Plinska adsorpcija	$d < 50 \text{ nm}$	-	Povezava z BET površino	Zapleteno vrednotenje
Živosrebrova porozimetrija	$4 \text{ nm} < d \leq 60 \mu\text{m}$	Cilindrične pore	Pogosta uporaba, primerljivi podatki, širok razpon velikosti por	Nevarnost porušitve por, velike pore se zapolnijo pri atmosferskem pritisku

glavni način propadanja vgrajenih elementov. Kamnen ima izredno nizko upogibno trdnost, ki se po laboratorijski simulaciji 56 ciklov zmrzovanja in tajanja močno zniža in sicer za 53,8 % (YATES & MAUKO, 2008). Prvi vzorec marmorja z oznako A smo v obliki štirih plošč velikosti 100x30x400 mm, najprej izpostavili 50 ciklusom ogrevanja in ohlajanja z infrardečimi žarnicami. Postopek je bil izveden v skladu z modificirano metodo NT BUILD 499 (2002), ki je bila dopolnjena v okviru projekta TEAM (TEAM, 2005). Po 50 ciklusih smo preskušance razžagali na kocke velikosti 30x30x30 mm, da bi določili odprto poroznost po standardizirani metodi SIST EN 1936 (2007). Iz izbranih kock smo nato pripravili polirane obruse, ki smo jih dodatno impregnirali s fluorescentnim barvilom *Fluorescein* (Sigma). Podobno smo pripravili tudi polirane obruse svežih preskušancev. Drugo serijo vzorcev istega kalcitnega marmorja z oznako B smo v obliki 10 prizem velikosti 50x30x180 mm in 6 kock velikosti 30x30x30 mm izpostavili 104 ciklusom zmrzovanja in tajanja po standardizirani metodi SIST EN 12371 (2002). Rezultate spremembe upogibne trdnosti in odprte poroznosti sta podala YATES in MAUKO (2008). Iz izbranih kock, ki so bile izpostavljene zmrzovanju in tajanju ter svežega marmorja, smo na enak način, kot pri prvem vzorcu, izdelali obruse.

Konfokalna laserska mikroskopija

Polirane obruse smo analizirali s Zeissovimi konfokalnim mikroskopom CLSM 510, Jena v Carl Zeiss referenčnem centru za konfokalno mikroskopijo Center LN-MCP na Inštitutu za patološko fiziologijo v Ljubljani. Uporabljena je bila laserska svetloba valovne dolžine 488 nm, s polno 91 – 100 % intenziteto Ar laserja in objektivu z 1,25-kratno povečavo (0,035 NA) za 2D pregled površine ter plan-apokromatskima objektivoma z 10-kratno (0,45 NA) in 20-kratno (0,75 NA) povečavo. Z emitirano fluorescenčno svetlobo in navedenimi objektivu smo lahko zajeli optične rezine materiala, ki je bil pripravljen v obliki poliranih in impregniranih obrusov, do globine ca. 150 µm. Z objektivom z 20-kratno povečavo smo lahko dodatno opazovali detajle slike z optično povečavo, ne da bi menjali objektiv, pri čemer smo zmanjšali amplitudo skeniranja. Uporabili smo tudi oljni objektiv s 63-kratno povečavo (1,4 NA). Velikost optično zajetih rezin je bila odvisna od povečave, njihova debelina pa je bila od 2,73 do 1,01 µm.

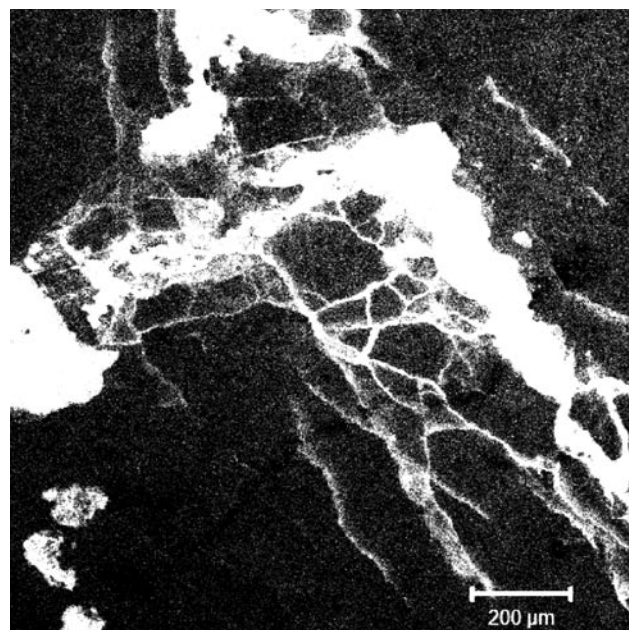
Slikovna analiza

Za kvantitativno analizo poroznosti smo uporabili brezplačno prosto dostopno programsko orodje *ImageJ* z odprto arhitekturo, kar omogoča nadgradnjo makrojev v *Java* okolju. V tej študiji je bil na izbranih optičnih rezinah uporabljen že izdelan makro za določanje poroznosti *MeasureAreaFraction*, dodatno pa smo izdelali makro za analizo 3D poroznosti po vseh rezinah (MAUKO et al., v pripravi). Zajete CLSM nize optičnih

rezin smo najprej pregledali in izbrali samo tiste, kjer so razpoke dobro vidne, nato pa jih sestavili nazaj v 3D izrez. Niz rezin smo izvozili v *bmp* formatu in jih pretvorili v 8-bitne posnetke. Na prvem nizu vzorca smo uporabili avtomatsko nastavitve praga, pri čemer so bile vrednosti poroznosti višje kot pri tistih, dobljenih s konvencionalnimi metodami. Zato smo se odločili za ročno nastavitve območja praga ter ga nato uporabljali za vse nadaljnje posnetke. Z navedenim makrojem *MeasureAreaFraction* smo nato določili 2D poroznost najbolj izrazitih rezin. Za analizo 3D poroznosti je bil razvit poseben makro, ki omogoča hitro in učinkovito analizo por po vseh optičnih nizih hkrati.

Rezultati in razprava

Ena izmed glavnih prednosti konfokalne laserske mikroskopije je, da omogoča 3D vpogled v mikrostrukturo materiala. Globina, do katere laser še prodre in pri kateri še dobimo informacijo, je odvisna od presevnosti materiala in je zaradi tega pri kamnu omejena. Prednost opazovanja z LSCM v primerjavi z običajno uporabo opazovanja bioloških vzorcev je ta, da lahko uporabimo celotno jakost laserja, kar pri občutljivih bioloških vzorcih ni mogoče. Kljub temu lahko to pomeni problem pri kvantifikaciji por, ker so nekateri pore preveč osvetljene (slika 2) ali pa se

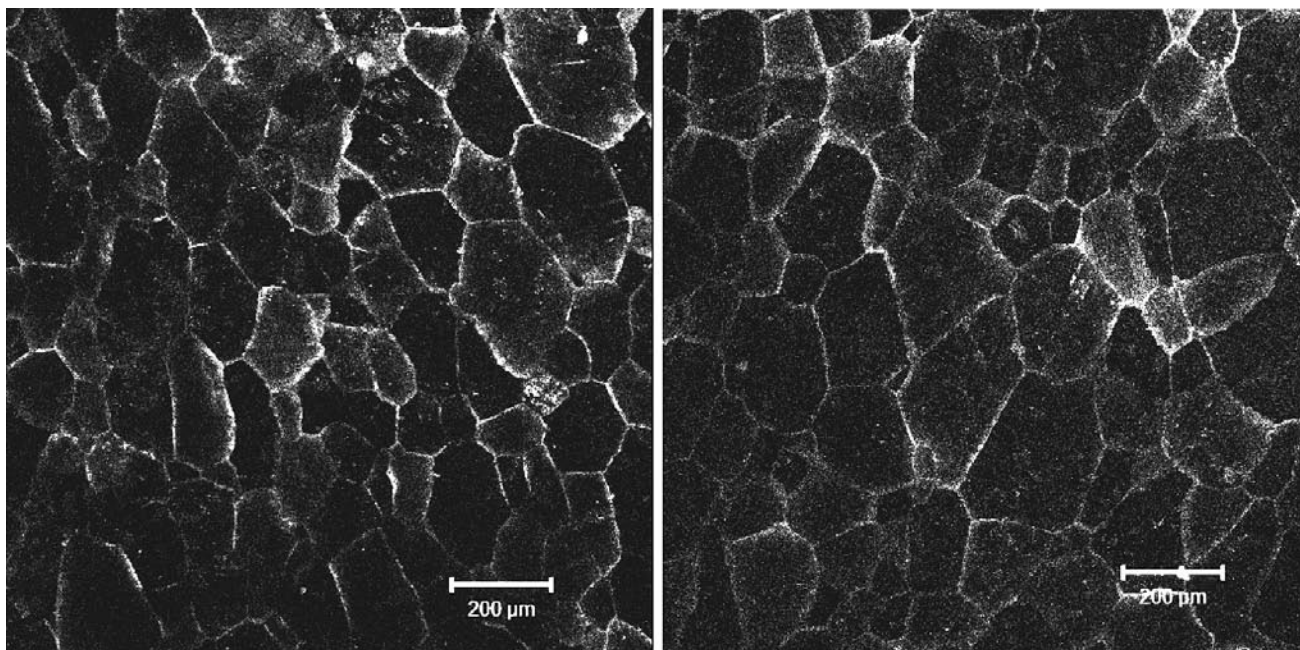


Slika 2. Povečana fluorescenca razpoke v apnencu (povečava objektivu 10 ×; 0,45NA)

Figure 2. Increased fluorescence of crack in limestone (objective magnification 10 times; 0,45 NA)

pri neustreznem poliranem preskušancu svetloba odbije od površine. Tako lahko dobimo artefakte, ki navidezno povečajo poroznost.

S sistemom konfokalne mikroskopije posnete optične rezine nastanejo s potovanjem (skeniranjem) laserskega žarka po površini vzorca. Ker je slika sestavljena iz tako imenovanih konfokalnih

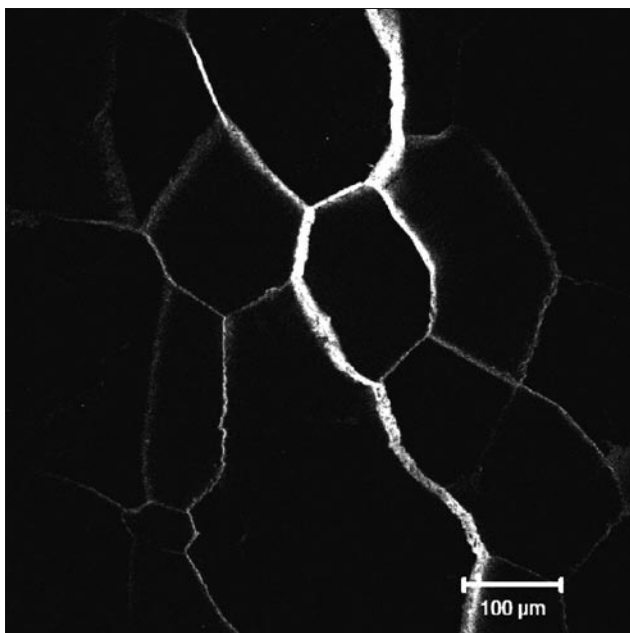


Slika 3 (levo) in slika 4 (desno). 2D posnetek mikrostrukture svežega (levo) in staranega (desno) kalcitnega marmorja. V obeh primerih prevladujejo plitve razpoke med zrni, kar je vidno tudi iz intenzitete razpok na slikah (nimajo »odebeljenih« robov). Posnetka sta narejena s plan-akromatskim objektivom (povečava objektiva 10 $\times$; 0,45 NA).

Figures 3 (left) and 4 (right). 2D image of the microstructure of fresh (left) and artificially aged (right) calcitic marble. In both cases shallow cracks between grains prevail, which can be seen by their low intensity in figures (no thick rims around cracks can be seen). Images are taken with plan-achromatic objective (objective magnification 10 times; 0.45 NA).

ih točk, pri tem ohranimo dobro ločljivost, ki je ena izmed glavnih prednost laserske konfokalne mikroskopije v primerjavi s tradicionalno fluorescenčno mikroskopijo. Pri slednji je slika motna zaradi večjega dela izsevane svetlobe. Sestavljen niz optičnih rezin lahko tako opazujemo

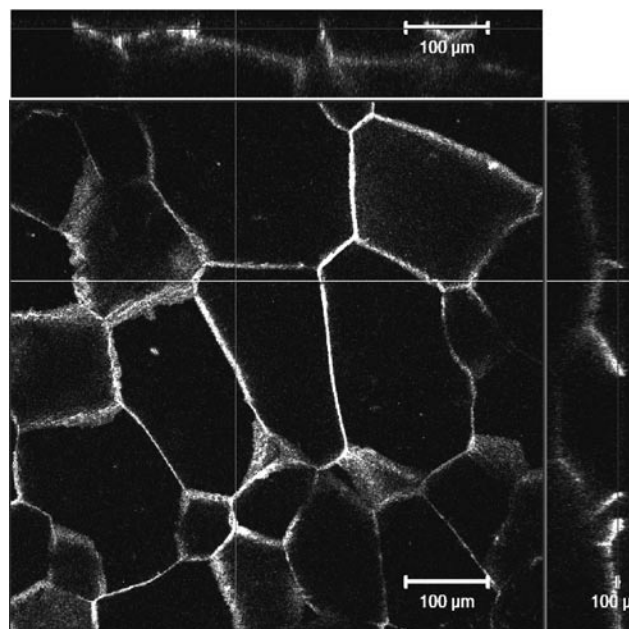
hod po z osi). Niz lahko predstavimo tudi v ortogonalnem pogledu (slika 6), kot galerijo optičnih rezin (slika 7) ali kot vrtljivo projekcijo (sliki 8 in 9). Prednost metode je tudi velika ločljivost (nekaj desetink mikrometra), kar nam omogoča opazovanje posameznih detajlov na površini por,



Slika 5. Mreža trans-granularnih razpok v toplotno staranem marmorju (povečava objektiva 20 $\times$; 0,75 NA)

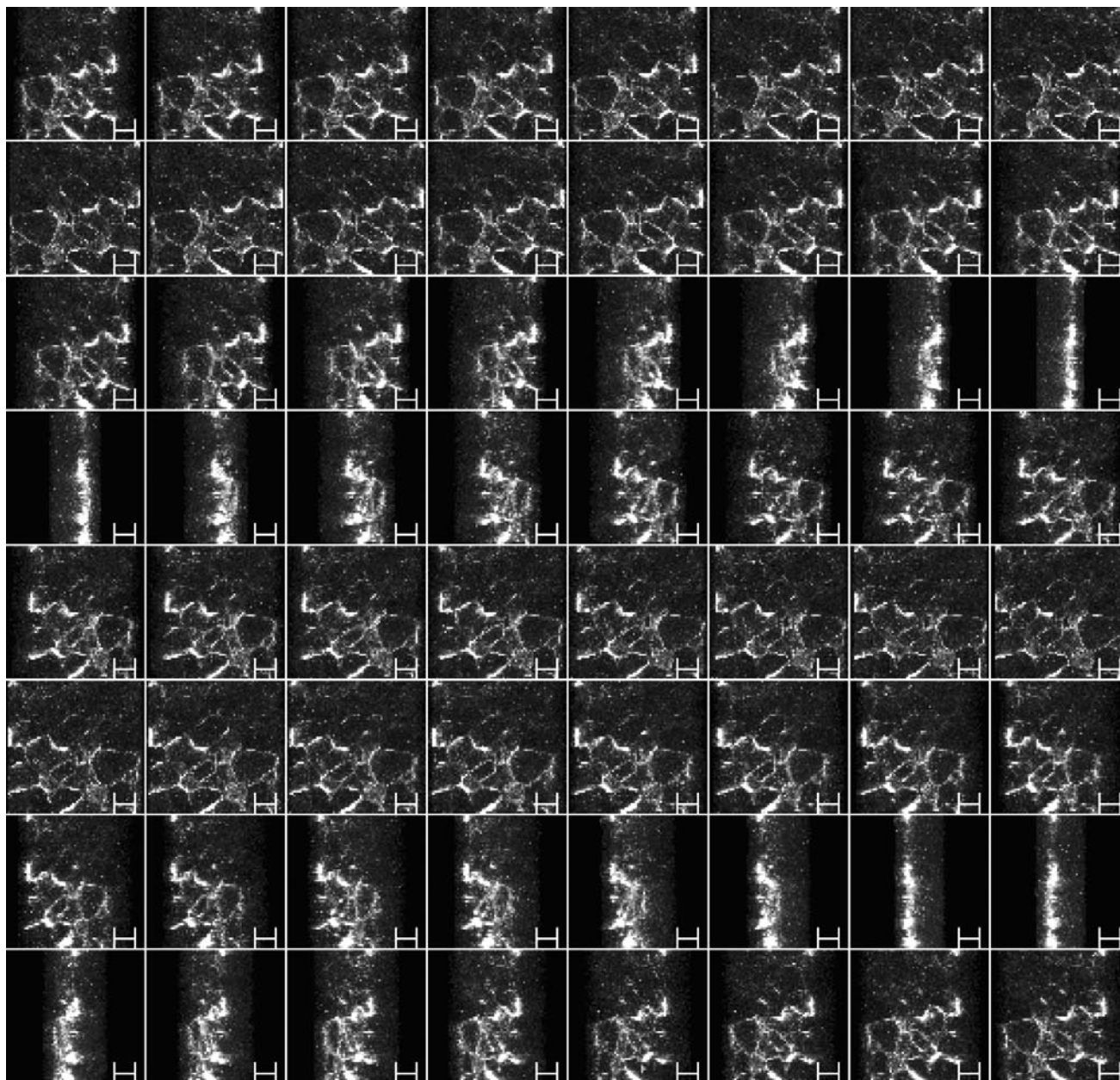
Figure 5. Net of transgranular cracks in thermally aged marble (objective magnification 20 times; 0.75 NA)

v normalnem pogledu pravokotno na z os (slike 3 - 5). Pri tem lahko posamezne rezine natančneje preučimo s spreminjanjem globine pogleda (spre-



Slika 6. Posnetek toplotno staranega marmorja po 50 ciklusih ogrevanja in ohlajanja v temperaturnem razponu od 20 do ca. 60 °C. Na sliki je vidna jasna mreža razpok med zrni, ki se nadaljujejo tudi v globino (povečava objektiva 20 $\times$; 0,75 NA, globina posnetka je 82 µm)

Figure 6. Image of thermally aged marble after 50 cycles of heating and cooling in temperature range of 20 to ca. 60 °C. Cracks which follows grain borders and progress into the stone structure can be clearly seen (objective magnification 20 times; 0.75 NA; depth of image is 82 µm)



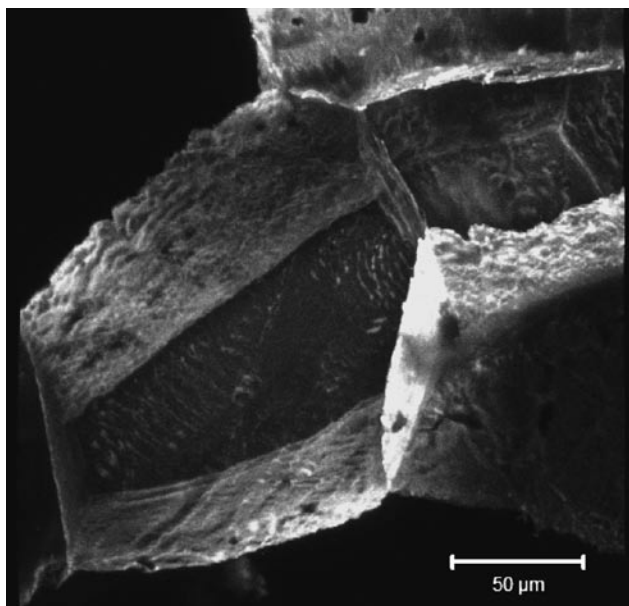
Slika 7. Galerija posameznih faz projekcije staranega vzorca po 104 ciklih zmrzovanja in tajanja. Posamezne sličice gledano od leve proti desni predstavljajo v tem primeru optično rezino, rotirano okrog x-y osi (povečava objektivna 10x; 0,45 NA, velikost enega kvadrata je 1371,72 x 1303,00 μm)

Figure 7. Gallery of individual phases of optical projection of aged sample after 104 cycles of freezing and thawing. Small images viewed from left to right represent in this case one optical slice rotated around x-y axis (objective magnification 10 times; 0.75 NA; depth of image is 82 μm , size of one square is 1371,72 x 1303,00 μm)

razpok. Na sliki 8 je vidna mreža razpok, ki obdaja celotno zrno kalcita, zaradi česar prihaja do izpadanja posameznih zrn, kar je pogost način propadanja take vrste kamna (MAUKO & KLEMEN, 2006). Površina razpok je hrapava, kar kaže na sam proces razpadanja kamnine. Na sliki 9 je vidna razpoka, ki sledi kontaktom med zrn. Značilna je za propadanje plošč analiziranega marmorja, kadar so izpostavljene toplotno – hidričnim procesom (tudi sliki 5 in 6).

Glede na intenziteto slike por lahko sklepamo na njihovo globino in obseg v kamnini. Na slikah 3 in 4 sta CLSM posnetka svežega marmorja ter marmorja po 104 ciklih zmrzovanja in tajanja. V obeh primerih so razpoke plitve, površinske in se ne povezujejo v izrazito mrežo

globokih razpok kot je to vidno na slikah 5, 6 in 9. Razpoke so plitve pri večini posnetkov, narejenih na obrusu kamna, ki je bil izpostavljen 104 ciklusom zmrzovanja in tajanja. Laboratorijsko zmrzovanje torej ne vpliva bistveno na nastanek poroznosti in so takšne plitve razpoke zgolj posledica obremenitev pri pripravi vzorca (žaganje, brušenje, poliranje). To potrjujejo tudi rezultati odprte poroznosti, ki je po 104 ciklih zmrzovanja in tajanja 0,7 %, medtem ko je pred zmrzovanjem 0,6 % (MAUKO et al., 2007; YATES & MAUKO, 2008). Drugače je pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni cikličnemu ogrevanju in ohlajanju v delno nasičenih pogojih. Na slikah 5, 6 in 9 so vidne dobro definirane razpoke med zrn, ki se med seboj povezujejo v mrežo in se širijo

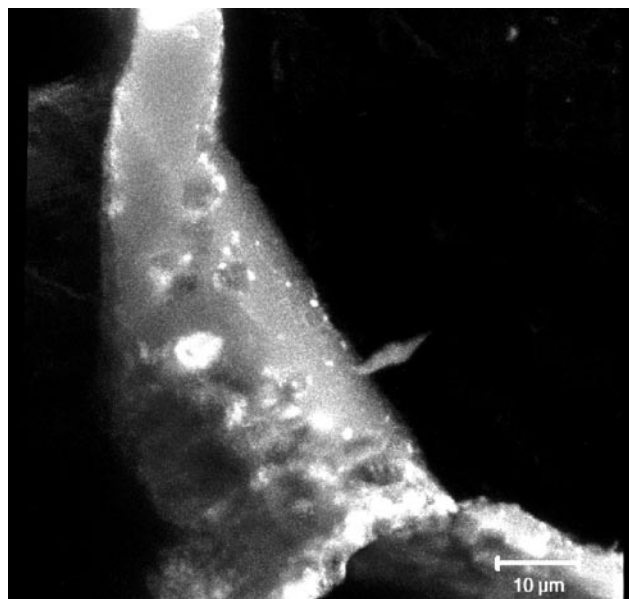


Slika 8. Posnetek kalcitnega zrna v svežem vzorcu marmorja. Zrno je v celoti obdano z razpokami in bi čez nekaj časa izpadlo (proces »sugaring«) (povečava objektiv 20 x; 0,75 NA; 2 x optična povečava)

Figure 8. Image of calcitic grain in fresh marble. The total grain is detached from the structure – process »sugaring« (objective magnification 20 times; 0.75 NA; 2 times optical zoom)

tudi v globino. Poroznost staranega marmorja je v tem primeru 0,8 % in je večja od poroznosti sveže kamnine. Glede na to, da obe laboratorijski metodi staranja posnemata pogoje, katerim je izpostavljena vgrajena kamnina, lahko sklepamo, da je ciklično ogrevanje kamna bolj škodljiv dejavnik za kamnino kot pa ciklično zmrzovanje, kljub temu, da zmrzovanju in tajanju tradicionalno pripisujejo največji vpliv na propadanje. Pri tem je bilo pri cikličnem ogrevanju v laboratoriju izvedenih 50 ciklusov v temperaturnem razponu od 20 do ca. 60 °C (temperatura črnega telesa je 80 °C), pri cikličnem zmrzovanju pa 104 ciklusov zmrzovanja v razponu od 20 do -12 °C.

Rezultati kvantitativne slikovne analize pora z avtomatsko nastavitvijo praga se ne ujemajo povsem z meritvami odprte poroznosti v primeru vzorca, ki je bil zmrzovan, saj je ta manjša (2,8 %) kot pa pri svežem vzorcu (3,6 oziroma 3,8 %). Pri toplotno obdelanem vzorcu je poroznost večja kot pri svežem vzorcu in sicer znaša z avtomatsko nastavitvijo praga 4,7 % (Tabela 2). Poroznost je bila v prvem primeru določena z makrom za 3D analizo por po vseh rezinah hkrati, v drugem primeru pa z analizo izbrane optične rezine. V obeh primerih smo upoštevali osnovni stereološki princip, da je $A_A = V_V$ (UNDERWOOD, 1970) torej, da je površinski delež obarvanih slikovnih točk enak prostorninskemu deležu obarvanih slikovnih točk, torej poroznosti. Poroznost določena s slikovno analizo CLSM posnetkov (CLSM poroznost) je večja kot poroznost določena s tehtanjem suhih in nasičenih preskušancev (SIST EN 1936, 2007). Razlogov za povečano poroznost je lahko več: i) dodatno obremenjevanje površine vzorcev pri pripravi obrusa, ii) debelina optične rezine, ki navidezno odebeli razpoko, iii) prerez



Slika 9. Detajl trans-granularne razpoke v toplotno staranem marmorju (oljni objektiv s povečavo 63 x; 1,4 NA)

Figure 9. Detail of transgranular crack in thermally aged marble (oil objective, magnification 63 times; 1.4 NA)

zaprtih por, ki pri določanju odprte poroznosti niso upoštevane, iv) prisotnost artefaktov. Razlog za nizko poroznost v primeru vzorca, ki je bil ciklično zmrzovan in tajan je lahko ta, da je analiza potekala tudi v optičnih rezinah, kjer razpoke niso več vidne, kar vpliva na skupno vrednost 3D poroznosti. Kljub temu kažejo v primeru toplotno deformiranega marmorja, poroznosti enak trend kot pri odprti poroznosti, pri čemer se trend ne spremeni tudi z ročno nastavljenim pragom, ki se nato uporabi pri vseh nadaljnjih vzorcih (MAUKO et al., 2007). Uporabljeni makroji za analizo slike so bili razviti za analizirane vzorce granoblastičnega poligonalnega marmoja z ravnimi pravilnimi kontakti med zrni. Vzorci imajo dokaj enostavno poroznost, ki jo sestavljajo makro-pore, razpoke, nastale na mejah med posameznimi zrni in so predvidoma posledica raztezanja in krčenja kalcitnih zrn, oziroma so nastale zaradi drugih mehanskih obremenitev vezi med zrni. Predvidevamo, da bi bilo za ostale

Tabela 2. Rezultati analize poroznosti s slikovno analizo CLSM posnetkov in odprte poroznosti v svežem, toplotno staranem in zmrzovanem vzorcu kalcitnega marmorja.

Table 2. Results of porosity analysis with image analyse of CLSM images and open porosity determined in fresh, thermally aged and freeze-thawed sample of calcitic marble.

Vzorec	CLSM poroznost z avtomatsko nastavljenim pragom (%)	Odprta poroznost (SIST EN 1936)	CLSM poroznost z ročno nastavljenim pragom
A - svež	3,8	0,6	0,7
A - toplotno staran (od 20 do ca. 60 °C)	4,7	0,8	1,0
B - svež	3,5	0,6	-
B - zmrzovan (od 20 do -12 °C)	2,8	0,7	-

kamnine, ki imajo bolj kompleksno poroznost in pri ĉemer imajo lahko posamezni minerali ali vkljuĉki tudi lastno fluorescenco, potrebno razviti dodatne postopke slikovne analize.

Zakljuĉek

Iz navedenih primerov je razvidno, da je konfokalna laserska mikroskopija uporaben pripomoĉek za ugotavljanje poroznosti poligonalnega marmorja ter nekoliko manj za njeno kvantifikacije. Eden izmed pogojev za uspešno analizo je, da mora biti obrus kvaliteten in vsakokrat enako pripravljen, kar je v veliki meri odvisno od izurjenosti operaterja in impregniran s fluorescentnim barvilom. V primeru, da vzorec ni dobro pripravljen in da posnetki niso ustrezno zajeti, je metoda kvantifikacije por lahko nezanesljiva. Kvantifikacija je mogoĉa Źe z uporabo in nadgradnjo obstojeĉega, prosto dostopnega orodja za slikovno analizo *ImageJ*. Predvidevamo, da bo potrebno v primeru kamnin, ki nimajo enostavne poroznosti med zrnji, postopke slikovne analize prilagoditi, Źe posebej, kadar kamnina vsebuje elemente strukture z lastno fluorescenco. Dodatno pozornost je potrebno posvetiti reprezentativnosti samih posnetkov, torej statistiĉni obdelavi serijsko zajetega niza posnetkov po celotni povrŹini obrusa. To je z enkrat nemogoĉe, saj v sklopu CLSM mikroskopa ni vgrajena avtomatsko pomiĉna mizica. Kljub temu pa uporaba fluorescenĉnih barvil in dobra loĉljivost CLSM mikroskopa predstavljata bistveno prednost pri ponazoritvi pornega prostora v kamnini v primerjavi z ostalimi tehnikami (SEM, optiĉna mikroskopija), kjer je loĉljivost mikroskopa slabŹa.

Zahvala

Avtorji bi se Źeleli zahvaliti doc. dr. Marku Kreftu za koristne napotke pri izdelavi obrusov ter uvajanju pri delu s konfokalnim laserskim mikroskopom.

Reference:

- BECKER, J. M., GROUSSON, S. & JOURLIN, M. 2001: Surface state analysis by mean of confocal microscopy. *Cement and composites* 23:255-259.
- BENAVENTE, D., MARTINEZ-MARTINEZ, J., CUETO, N. & GARCIA-DEL-CURA, M. A. 2007: Salt weathering in dual-porosity building dolostones. *Engineering geology* 94: 215-226.
- CLAXTON, N.S., FELLERS, T.J. & DAVIDSON, M.W. 2008: Laser scanning confocal microscopy. <http://www.olympusconfocal.com/theory/LSCMIntro.pdf>.
- FREDRICH, J. T., MENENDEZ, B. & WONG, T. F. 1995: Imaging the pore structure of geomaterials. *Science*, 268: 276-279.
- FITZNER, B. 1994: Porosity properties and weathering behaviour of natural stones – methodology and examples. In: *Papers Collection of the Second Course »Stone materials in monuments: diagnosis and conservation«*, Heraklion, Crete, 24-30 May, 1993: 43-53.
- HOWE, J. A. 1910: *The geology of building stones*. Edward Arnold, London: 1-455.
- KLOEBS, P., MEYER, K. & MUNRO, R. G. 2006: Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. NIST Recommended Practice Guide. Special Publication 960-17. National Institute of Standards and Technology: 1-79.
- KOCH, A. & SIEGESMUND, S. 2004: The combined effect of moisture and temperature on the anomalous expansion behaviour of marble. *Environmental Geology* 46:350-363.
- KREFT, M. & RUPNIK, M. 1999: Izboljšava fluorescenĉnega mikroskopa: konfokalni mikroskop in dvofotonski konfokalni mikroskop. *Proteus*, 61/7: 303-306.
- KURTIS, K. E., EL-ASHKAR, N. H., COLLINS, C. & NAIK, N. N. 2003: Examining cement-based materials by laser scanning confocal microscopy. *Cement & Concrete Composites* 25: 695-701.
- ImageJ – Image Processing and Analysis in Java, <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>, zadnjiĉ obiskano 7.7.2008.
- LITVAN, G. G. 1981: Frost action in porous systems. DBR paper no. 1176, Division of building research, National Research Council Canada: 13 pp.
- MALAGA-STARZEC, K. 2003: Microscopic and macroscopic studies of initial weathering of natural stones used as building material. Department of Chemistry, Göteborg University. Thesis for the degree of doctor of philosophy (Göteborg, Sweden): 1-67.
- MAUKO, A., MLADENOVIC, A. & MIRTIC, B. 2005: Mechanical and chemical deterioration of granodiorite facades – case examples from Ljubljana. In: SRDIC, V. V. & RANOGAJEC, J. (eds.): *Proceedings on the sixth students' meeting – SM 2005*, School of ceramics, December 1-2, 2005, Novi Sad, Serbia and Montenegro, Faculty of Technology, University of Novi Sad: 180-182.
- MAUKO, A. & KLEMEN, M. 2006: Kamniti nagrobniki 19. in 20. stoletja – primeri iz Istre. V REŽUN, B., ERŽEN, U., PETRIČ, M. & GANTAR, I. (ur.): *Zbornik povzetkov. 2. slovenski geoloŹki kongres. Idrija, 26. – 28. september 2006*. Rudnik Źivega srebra v zapiranju d.o.o. (Idrija): 1 str.
- MAUKO, A., MUCK, T., MIRTIC, B., KREFT, M. & MLADENOVIC, A. 2007: Applicability of confocal laser scanning microscopy (CLSM) to geomaterials characterization with practical example of the determination of porosity in marble. In FERNANDES, I., GUEDES, A., NORONHA, F., TELES, M. & RIBEIRO, M. J. (eds.): *Proceedings on 11th Euroseminar of Microscopy Applied to Building Materials*, Porto, 5-9 June, 2007: 7 p. Extended abstracts and CD-Rom.
- MAUKO, A., MUCK, T. & MLADENOVIC, A.: 3D visualisation and quantification of bowing marble microstructure, poslano Construction and Building Materials, 23.1.2008.
- MeasureAreaFraction. <http://rsb.info.nih.gov/ij/macros/MeasureAreaFraction.txt>, zadnjiĉ obiskano 7.7.2008.
- MIKHAIL, R. S. & ROBENS, E. 1983: *Microstructure and thermal analysis of solid surfaces*. Wiley.

NT BUILD 499 (2002): Cladding panels: Test for bowing. Nordtest (Finland): 4 p.

PASSCHIER, C. W. & TROUW, R. A. J. 2005: Microtectonics. Springer: 1-365, CD.

SCHÖN, J. H. 2004: Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. In: HELBIG, K. & TREITEL, S. (eds.): Handbook of geophysical exploration. Seismic exploration. Elsevier: 583 p.

SCHOPPER, J. R. 1982: Porosity and permeability. In LANDOLT-BÖRNSTEIN Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group V. Geophysics and Space Research, Vol. 1 Physical Properties of Rocks. Springer-Verlag.

SIST EN 1936 (2007): Preskušanje naravnega kamna - Ugotavljanje prostorninske mase brez por in votlin in prostorninske mase s porami in votlinami ter skupne in odprte poroznosti. Slovenski inštitut za standardizacijo: 11 str.

SIST EN 12371 (2002): Preskušanje naravnega kamna - Ugotavljanje odpornosti proti zmrzovanju. Slovenski inštitut za standardizacijo: 13 str.

SIST ISO 15901-1 (2006): Ocena porazdelitve velikosti por in poroznosti materialov z živosrebrovo porozometrijo in plinsko adsorpcijo

- 1. del: Živosrebrova porozometrija. Slovenski inštitut za standardizacijo: 23 str.

TEAM 2005: Final technical report of European project TEAM (Testing and assessment of marble and limestone), contract no. G5RD-CT-2000-00233. SP Swedish National Testing and Research Institute: 1-133.

UNDERWOOD, E. E. 1970: Quantitative stereology. Addison-Wesley Publishing Company: 1-274.

WEB, P. A. & ORR, C. 1997: Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corp: 1 - 301.

WESSMAN, L. 1997: Studies on the frost resistance of natural stone. Lund University, Lund Institute of Technology, Division of Building Materials: Report tvbm-3077, Licentiate thesis: 1-199.

YATES, T. & MAUKO, A. 2008: Freeze thaw susceptibility of natural stone - characterization of the mechanical strength and microstructure during frost cycling. In TÜRKERİ, A. N., ÖZKAN, S. (eds.): Proceedings of the Eleventh International Conference on Durability of Building Materials and Components, Globality and locality in durability 11DBMC, Istanbul, Turkey, 11-14 May 2008, 2: 789-796.

