

Utjecaj svojstava benkovačkoga prirodnoga kamena na njegovu postojanost

Maričić, Ana

Doctoral thesis / Disertacija

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:379528>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivs 3.0 Unported](#)/[Imenovanje-Bez prerada 3.0](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-05**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Ana Maričić

**UTJECAJ SVOJSTAVA BENKOVAČKOGA
PRIRODNOGA KAMENA NA NJEGOVU
POSTOJANOST**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014



Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Ana Maričić

**UTJECAJ SVOJSTAVA BENKOVAČKOGA
PRIRODNOGA KAMENA NA NJEGOVU
POSTOJANOST**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof.dr.sc. Ivan Tomašić

Zagreb, 2014



University of Zagreb

FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM
ENGINEERING

Ana Maričić

THE IMPACT OF BENKOVAC NATURAL STONE PROPERTIES ON ITS AGEING

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof.dr.sc. Ivan Tomašić

Zagreb, 2014

Mentor: Dr.sc. Ivan Tomašić, redoviti profesor u trajnom zvanju
Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Rad sadrži:

- 150 stranica teksta,
- 51 fotografiju,
- 42 grafička prikaza,
- 37 tablica,
- 123 literaturna navoda,
- sažetak s ključnim riječima na hrvatskom jeziku,
- prošireni sažetak s ključnim riječima na engleskom jeziku,
- životopis s popisom objavljenih radova.

Zahvaljujem svima koji su mi pomogli u izradi disertacije:

- *Velika hvala mentoru prof.dr.sc. Ivanu Tomašiću na pomoći pri odabiru teme, kao i na mnogim korisnim savjetima tijekom izrade rada koji su doprinjeli njegovom konačnom obliku. Hvala na razumijevanju i podršci tijekom svih proteklih godina suradnje.*
- *Zahvaljujem prof.dr.sc. Dunji Aljinović na poticanjima u istraživanju, na velikodušnoj potpori te korisnim raspravama i savjetima prilikom izrade doktorske disertacije.*
- *Zahvaljujem prof.dr.sc. Mladenu Garašiću pri pomoći tijekom izrade disertacije.*
- *Zahvaljujem prof.dr.sc. Goranu Durnu voditelju znanstvenog projekta na kojem sudjelujem.*
- *Hvala Nataši Peček dipl.ing.geologije voditeljici Laboratorija za kamen i agregat pri Institutu IGH-a d.d. koja mi je omogućila da obavim sva potrebna ispitivanja.*
- *Hvala Ivici Slavičeku, Tomislavu Grmeku i Siniši Filipoviću tehničarima Laboratorija za kamen i agregat na nesebičnoj pomoći. Također zahvaljujem dr.sc. Daliboru Sekuliću.*
- *Na pomoći i korisnim sugestijama zahvaljujem prof.dr.sc. Marti Mileusnić i doc.dr.sc. Urošu Barudžiji.*
- *Velika hvala Nevenu Tadeju dipl.ing.geol. i dr.sc. Michaeli Hruškovej Hasan.*
- *Na pomoći i korisnim savjetima zahvaljujem prof.dr.sc. Vlasti Čosović, prof.dr.sc. Rajni Rajić i dr.sc. Zlatku Briševcu.*
- *Na pomoći prilikom pripreme uzoraka za laboratorijske analize zahvaljujem gospođama Nadi Čegec i Branki Prši.*
- *Zahvaljujem prof.dr.sc. Igoru Vlahoviću i prof.dr.sc. Bruni Saftiću na velikoj pomoći za vrijeme dokorskog studija.*
- *Na pomoći zahvaljujem kolegicama i kolegama: Ivi Kolenković, Jeleni Parlov, Aleksandru Toševskom, Alanu Vrajkoviću, Bojanu Matošu, Duji Smirčiću, Marku Cvetkoviću, Stanku Ružičiću i Zoranu Kovaču.*
- *Hvala djelatnicima Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na svesrdnoj podršci.*

SAŽETAK

Predmet istraživanja doktorskog rada je *benkovački prirodni kamen*, tanko slojeviti vapnenac gornjoeocenske starosti, koji se eksploatira u znatnijim količinama u obliku tankih ploča u kamenolomima smještenim u blizini grada Benkovca. Ciljevi istraživanja doktorskog rada bili su slijedeći:

1. odrediti mineralno-petrografska, fizičko-mehanička, tehničko-tehnološka i kemijska svojstva *benkovačkoga prirodnoga ili arhitektonsko-građevnog kamena*;
2. odrediti strukturno-teksturne i petrografske značajke kamena koje utječu na njegova svojstva;
3. odrediti stupanj teksturne anizotropije prirodnoga kamena s obzirom na raspodjelu fizičkih svojstava u uzorcima;
4. utvrditi postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena* na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene;
5. utvrditi utjecaj mineralno-petrografskih, kemijskih i fizičko-mehaničkih svojstava na postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

Na temelju ispitivanja *benkovačkoga prirodnoga kamena* izdvojena su tri litotipa: **zrnski, mikritni i laminirani litotip**. Pri tome je, *benkovački prirodni kamen*, prema petrografskim značajkama, determiniran kao laminirani litotip, zbog izmjene lamina zrnskog i mikritnog litotipa. S komercijalnog i tržišnog gledišta laminirani litotip predstavlja glavni varijetet *benkovačkoga prirodnoga kamena*. Zrnski i mikritni litotip se razlikuju prema boji, mineralnom i kemijskom sastavu, vrsti strukturnih sastojaka te prema strukturno-teksturnim karakteristikama i fizičko-mehaničkim svojstvima. Prema tome svojstva laminiranog litotipa značajno ovise o zrnskom i mikritnom litotipu, te o njihovom položaju i udjelu u uzorcima. Dominantan mineral zastupljen u svim uzorcima je kalcit. Zrnski litotip se pretežno sastoji od vrlo dobro sortiranih karbonatnih intraklasta te od siliciklastičnog detritusa, koji je prisutan u količini manjoj od 1 mas. %, a između njih se nalazi krupnokristalasti sparikalcitni cement. Dijagenetski procesi u zrnskom litotipu su: rekristalizacija primarnog karbonatnog matriksa, cementacija sparitom, dolomitizacija i dedolomitizacija. Mikritni litotip pokazuje gustu homogenu mikritnu strukturu. Međutim, uočeni su i rekristalizirani dijelovi kao i bioturbacija. U uzorcima mikritnog litotipa nema dolomita, ali su, u malim količinama, određeni minerali glina (smektit, kaolinit, mješanoslojni klorit-vermikulit).

Kod laminiranog litotipa bitna je njegova heterogena građa u smislu izmjene lamina/slojeva različitog sastava zrnskog i mikritnog. Granice između lamina u laminiranom litotipu su oštre i nepravilne. U uzorcima laminiranog litotipa je uočena laminacija, granica između lamina dva litotipa i diskontinuiteti (mikropukotine) koje ukazuju na teksturnu anizotropiju (heterogenost) uzoraka. Primjenom nedestruktivne prognodne metode određivanja svojstava kamena (metoda ultrazvuka) određen je koeficijent teksturne anizotropije prirodnog kamena. Tijekom ispitivanja ustanovljeno je da teksturna anizotropija (laminacija), prisutnost mikropora i mikropukotina, dijagenetske promjene u *benkovačkom prirodnom kamenu* utječu na gustoću, poroznost, povećano upijanje vode, smanjenje tlačne i čvrstoće na savijanje, usporavanje brzine prolaza UZV-a, te smanjenje postojanosti kamena pri kristalizaciji soli i smrzavanja.

Na uzorcima zrnskog, mikritnog i laminiranog litotipa od fizičko-mehaničkih svojstava određeni su: boja, gustoća, prostorna masa, otvorena i ukupna poroznost, upijanje vode pri atmosferskom tlaku, kapilarno upijanje vode, sušenje kapilarno zasićenih uzoraka, čvrstoća na tlak i savijanje, brzina prolaza ultrazvučnih valova te otpornost na habanje i klizanje klatnom. Nakon kapilarnog upijanja uzorci su podvrgnuti sušenju prema nenormiranoj metodi. Fizičko-mehanička svojstva prirodnog kamena su ispitivana prema hrvatskim i europskim ispitnim normama, a dobiveni rezultati su statistički obrađeni. Od tehničko-tehnoloških svojstava obavljena je probna obrada pri jednolikim udarcima prikladnim alatom i obrada pri piljenu i brušenju.

Naglasak u doktorskome radu je bio na djelovanju fizičkog propadanja *benkovačkoga prirodnoga kamena* te je određena postojanost uzoraka tri litotipa na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Utvrđena je razlika između sva tri litotipa prema navedenim svojstvima i njihovoj postojanosti. Mikritni i zrnski litotip su postojani na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Za razliku od njih, laminirani litotip nije postojan na djelovanje kristalizacije soli i smrzavanje. Pri kristalizaciji soli raspalo se pet od dvanaest uzoraka laminiranog litotipa, a pri smrzavanju jedan. Uzorci su se raspali duž diskontinuiteta (mikropukotina) ili na granici između zrnskog i mikritnog litotipa jer duž svake teksturne anizotropije kamena jače je djelovanje kristalizacijskih tlakova i veća su oštećenja. Ipak, kod svih uzoraka tijekom ispitivanja postojanosti na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene došlo je do promjena u unutrašnjoj građi, povećanja pornog prostora, proširenja prirodnih diskontinuiteta te kod nekih uzoraka (laminiranog litotipa) i do pucanja po diskontinuitetima.

Ključne riječi: *benkovački prirodni kamen*, prirodni kamen, svojstva kamena, postojanost kamena

SUMMARY

Benkovac natural stone is attractive thinly bedded limestone excavated in the wider area of Benkovac, Croatia. All the quarries and deposits are located in the zone of Eocene layers. Raw material is excavated in the shape of thin slabs and because of its decorativity, platy texture, physical and mechanical properties it is traditionally used in building industry. Material requires minimal processing and it is applied in numerous stone constructions such as fences, roof tiles, paving and façade decoration etc. Today; this famous natural stone, is recognized as a special brand in Croatian stone industry and stone market.

The objectives of thesis are:

1. determination of mineralogical, petrographical, physical, mechanical, technical and chemical properties of *benkovac natural or building stone*
2. determination of textural and petrographical features which have impact on stone properties
3. assignment of textural anisotropy in natural stone
4. observation of *benkovac natural stone* resistance to salt crystallization, frost and ageing due to thermal shock
5. linking mineralogical, petrographical, chemical, physical and mechanical properties of *benkovac natural stone* with its durability.

Mineralogical and petrographical analyses were performed at Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering. *Benkovac natural stone* was characterized as laminated lithotype where grainy and micritic lithotype layers alter in macro scale. *Benkovac natural stone* can also occur in the form of grainy and micritic lithotype. The laminated lithotype alteration is the main commercially used variety of *benkovac natural stone*. Grainy and micritic lithotypes can be distinguished by color, mineral and chemical composition, by structural and textural characteristics and by the physical and mechanical properties. The properties of laminated lithotype depend on properties of grainy and micritic components, their position and proportion in the structure.

X-ray diffraction confirmed calcite to be the dominant mineral present in all samples. Grainy lithotype consists of very well-sorted carbonate intraclasts and siliciclastic detritus, which is present in amount of less than 1 wt. %. Intraclasts and detritus are bound by coarsely crystalline sparicalcrite cement. During the diagenesis of grainy lithotype a primary recrystallization of carbonate matrix, sparitic cementation, dolomitization and dedolomitization appeared. Micritic lithotype is characterized by dense homogeneous micritic structure with signs of recrystallization and bioturbation. The micritic lithotype samples are free of dolomite and contain small quantities of clay minerals such as smectite, kaolinite and intercalated chlorite-vermiculite.

In order to describe visual heterogeneity and textural anisotropy of stone the textural characteristics and petrographic properties were studied. The laminated lithotype is characteristic by profoundly heterogenic structure. The boundaries between two laminae are sharp and uneven and discontinuities (microcracks) are observed. Textural anisotropy (lamination), micropores, microcracks, and alteration by diagenetic processes directly influence density, porosity, water absorption, uniaxial compressive strength, flexural strength, sound speed propagation as well as durability to salt crystallization, frost and ageing by thermal shock.

Stone samples were selected for physical, mechanical, technical and durability testing after macroscopic and microscopic analysis. Testing took part at IGH d.d. Stone samples were treated according to Croatian and European standards in order to determine:

- real and apparent density
- total and open porosity
- water absorption at atmospheric pressure
- water absorption by capillarity action
- water desorption
- uniaxial compressive strength
- flexural strength
- sound speed propagation
- abrasion and slip resistance.

Testing was carried on each lithotype. Deviation from standard procedure was introduced by desorption at atmospheric conditions after capillary absorption tests. The deviation is noted in the thesis. Results were statistically elaborated and interpreted.

Durability and physical degradation of *benkovac natural stone* were tested in respect to salt crystallization, frost and ageing by thermal shock. After the testing, the uniaxial compressive strength and ultrasound speed propagation were measured in order to detect possible degradation of stone. The ultrasound method (propagation of ultrasound waves through samples) is nondestructive method for prediction of stone properties such as textural anisotropy index. Properties and durability of all three lithotypes of stone were determined. Micritic and grainy lithotypes are resistant to all tested weathering processes. The laminated

lithotype is sensitive to salt crystallization. Visual inspection revealed that five of twelve samples were crumbled before the end of salt crystallization test. The impact of freezing cycles was milder, only one sample of laminated lithotype showed delamination along an existent fracture.

Benkovac platy stone samples show considerable textural anisotropy and discontinuity in the structure. Microcracks, pores, fractures or even a contact between two lithotypes influence mechanical properties and durability of stone greatly. The large area of pore space together with natural discontinuities (microcracks) enables the material to absorb liquid. Saturation in conjunction with crystallization lead to expansion in the structure of laminated lithotypes and ruptures along discontinuities appear.

Key words: *benkovac natural stone*, natural stone, stone properties, durability of stone

SADRŽAJ

Sažetak	I
Summary	II
Popis fotografija i grafičkih prikaza u tekstu	V
Popis tablica u tekstu	VIII

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Kriteriji vrednovanja prirodnoga kamena	2
1.2. Kratki pregled svojstava prirodnoga kamena koja utječu na njegovu postojanost	3
1.2.1. Važnost mineralno-petrografskog sastava, strukturno-teksturnih značajki i dijagenetskih promjena ..	3
1.2.2. Fizičko-mehanička svojstva	8
1.3. Kratki pregled istraživanja postojanosti prirodnoga kamena	17
1.3.1. Postojanost kamena na djelovanje kristalizacije soli	18
1.3.2. Postojanost kamena na smrzavanje	20
1.3.3. Postojanost kamena na toplinske promjene	21
1.4. Kratki pregled upotrebe benkovačkoga prirodnoga kamena	23
2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE BENKOVAČKOG PODRUČJA.....	25
3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE ŠIREG I UŽEG ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	27
3.1. Prominske naslage	27
3.2. Neformalna litostratigrafska jedinica Benkovački kamen	28
3.3. Geološke značajke ležišta <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i>	31
4. METODE ODREĐIVANJA SVOJSTAVA I POSTOJANOSTI BENKOVAČKOGA PRIRODNOGA KAMENA	34
4.1. Terenski rad	34
4.2. Određivanje mineralno-petrografskih značajki i kemijskog sastava <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i> ..	34
4.2.1. Metoda polarizacijske mikroskopije	34
4.2.2. Metoda elektronske mikroskopije	34
4.2.3. Metoda rendgenske difrakcije na prahu	35
4.2.4. Metoda emisijske i masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom	35
4.3. Određivanje fizičko-mehaničkih svojstava <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i>	36
4.3.1. Određivanje boje uzoraka	37
4.3.2. Određivanje gustoće, prostorne mase, ukupne i otvorene poroznosti	37
4.3.3. Određivanje upijanja vode pri atmosferskom tlaku (klasični postupak)	38
4.3.4. Određivanje kapilarnog upijanja vode	39
4.3.5. Određivanje sušenja kapilarno zasićenih uzoraka nenormiranom metodom	40
4.3.6. Određivanje jednoosne tlačne čvrstoće	41
4.3.7. Određivanje čvrstoće prirodnoga kamena na savijanje koncentriranom silom	43
4.3.8. Određivanje brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke	44
4.3.9. Određivanje otpornosti na habanje	46
4.3.10. Određivanje otpornosti na klizanje klatnom	47
4.4. Određivanje postojanosti benkovačkoga prirodnoga kamena	48
4.4.1. Određivanje postojanosti kamena na kristalizaciju Na_2SO_4	48
4.4.2. Određivanje postojanosti kamena na smrzavanje	49
4.4.3. Određivanje postojanosti kamena na toplinske promjene	51
4.5. Grafička i statistička obrada dobivenih rezultata	51
5. REZULTATI ISPITIVANJA SVOJSTAVA BENKOVAČKOGA PRIRODNOGA KAMENA	53
5.1. Mineralno-petrografska svojstva	53
5.1.1. Zrnski litotip	55
5.1.2. Mikritni litotip	63
5.1.3. Laminirani litotip	68
5.1.4. Interpretacija	70
5.1.5. Rendgenska analiza uzoraka	73
5.1.6. Kemijska analiza uzoraka	75
5.2. Fizičko-mehanička svojstva <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i>	77

5.2.1. Gustoća, prostorna masa i poroznost uzoraka	78
5.2.2. Upijanje vode pri atmosferskom tlaku.....	81
5.2.3. Kapilarno upijanje vode	83
5.2.4. Sušenje kapilarno zasićenih uzoraka	85
5.2.5. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka	87
5.2.5.1. Jednoosna tlačna čvrstoća suhih uzoraka	87
5.2.5.2. Jednoosna tlačna čvrstoća vodom zasićenih uzoraka	88
5.2.5.3. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli	90
5.2.5.4. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 55-tog ciklusa smrzavanja	91
5.2.5.5. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 20-tog ciklusa toplinske promjene	93
5.2.5.6. Indeks anizotropije jednoosne tlačne čvrstoće	94
5.2.6. Čvrstoća uzoraka na savijanje	95
5.2.7. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz različito tretirane uzorke	96
5.2.7.1. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz suhe uzorke.....	97
5.2.7.2. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz vodom zasićene uzorke.....	98
5.2.7.3. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke tijekom određivanja postojanosti na kristalizaciju soli	99
5.2.7.4. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke nakon određivanja postojanosti na smrzavanje	101
5.2.7.5. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke nakon određivanja postojanosti na toplinske promjene	103
5.2.7.6. Koeficijent teksturne anizotropije različito tretiranih uzoraka	105
5.2.7.7. Korelacija između tlačne čvrstoće i promjene brzine prolaza UZV-a kroz uzorke	107
5.2.8. Otpornost na habanje	108
5.2.9. Otpornost na klizanje klatnom.....	110
5.3. Postojanost <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i> na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene	112
5.3.1. Postojanost uzoraka na djelovanje kristalizacije soli.....	113
5.3.2. Postojanost uzoraka na smrzavanje	117
5.3.3. Postojanost uzoraka na toplinske promjene.....	120
5.4. Tehničko-tehnološka svojstva <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i>	122
5.5. Kratki opis i usporedba svojstva <i>kirmenjaka avorio i sivca (adria grigio)</i> koji se upotrebljavaju kao prirodni kamen s <i>benkovačkim prirodnim kamenom</i>	123
6. RASPRAVA.....	126
7. ZAKLJUČAK.....	140
8. LITERATURA	144
Životopis i popis objavljenih radova	

Popis fotografija i grafičkih prikaza u tekstu

Sl.1.1. Obloženi zid s pločama <i>benkovačkoga kamena</i> obrađenim kao bunja.....	24
Sl.1.2. <i>Benkovački kamen</i> ugrađen na podnu oblogu kao <i>venecijaner</i>	24
Sl.2.1. Karta prostiranja Prominskih naslaga, fliša i naslaga <i>benkovačkoga kamena</i> u sjeverozapadnoj Dalmaciji	26
Sl.2.2. Geografska karta Benkovačkog područja s naznačenim eksploatacijskim poljima	26
Sl.3.1. Geološka karta područja Benkovca s legendom.	30
Sl.3.2. Prikaz raskopa u istražnom prostoru N-kamen - izmjena slojeva debljine od 1 do 45cm.....	32
Sl.3.3. Uzorak <i>benkovačkoga prirodnoga kamena</i> s vidljivo naglašenom nehomogenošću u obliku izmjene svjetlijih i tamnijih slojeva/lamina različitog sastava bez otvorenih slojnih ploha.	33
Sl.3.4. Sustav pukotina približno okomit na slojevitost.	33
Sl.4.1. Uzorci u piknometrima.	38
Sl.4.2. Uzorci za vrijeme ispitivanja upijanja vode.....	39
Sl.4.3. Ispitivanje kapilarnog upijanja vode	40
Sl.4.4. Hidraulička preša za ispitivanje tlačne čvrstoće kamena	42
Sl.4.5. Određivanje tlačne čvrstoće a) kada sila djeluje okomito i b) paralelno s laminacijom.	43
Sl.4.6. Prikaz potrebne orijentacije uzoraka kamena s obzirom na položaj laminacije pri ispitivanju otpornosti na savijanje.	44
Sl.4.7. Mjerenje brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke a) aparatura i b) smjerovi X, Y i Z.....	46
Sl.4.8. Određivanje otpornosti na habanje metodom prema Böhmeu.	47

Sl.4.9. Određivanje otpornosti na klizanje klatnom a) klatno u početnom položaju i b) kontakt klizača s kamenom.....	48
Sl.4.10. Uzorci u zamrzivaču.....	50
Sl.5.1. Slojne granice (strelica) i otvorene slojne plohe (dvije strelice) u ležištu N-kamen. U presjeku je vidljiva paralelna (crvene strelice) i kosa laminacija strujnih riplova (plave strelice).....	54
Sl.5.2. Slojne granice (strelica) prelaze u otvorene slojne plohe (dvije strelice).....	54
Sl.5.3. Na otvorenim slojnim ploham zrnskog litotipa uočljivi su ihnofosili.....	55
Sl.5.4. Mikrofotografija fragmenta raskinute mikritne lamine u zrnskom litotipu.....	57
Sl.5.5. Mikrofotografija zrnskog litotipa koji se dominantno sastoji od karbonatnih intraklasta/litoklasta.....	58
Sl.5.6. SEM fotografija zrnskog litotipa.....	58
Sl.5.7. SEM fotografija zrnskog litotipa u kojem se uočava poroznost (strelica).....	59
Sl.5.8. Mikrofotografije zrnskog litotipa u kojem se uočava lokalna prisutnost pirita unutar foraminifere.....	59
Sl.5.9. Mikrofotografija građuirane granice između slojeva zrnskog i mikritnog litotipa.....	60
Sl.5.10. Mikrofotografija oštre granice između zrnskog i mikritnog litotipa s horizontalnom mikropukotinom uz samu granicu.....	60
Sl. 5.11. Mikrofotografija pirita akumuliranog na samoj granici zrnskog i mikritnog litotipa.....	61
Sl.5.12. Mikrofotografija proslojaka oksidiranog pirita u zrnskom litotipu.....	61
Sl.5.13. Mikrofotografija mikropukotina u zrnskom litotipu ispunjene kalcitom.....	62
Sl.5.14. Mikrofotografija mikropukotina koje prolaze kroz nekoliko slojeva/lamina.....	62
Sl.5.15. Makroskopski izgled mikritnog litotipa (tamna lamina u donjem dijelu uzorka odgovara zrnskom litotipu).....	63
Sl.5.16. Nejasno izražene lamine drugačijeg sastava u mikritnom litotipu. Gusta mikritna osnova djelomično rekristalizirana u mikrosparit.....	65
Sl.5.17. Mrljaste nakupine drugačijeg sastava (zrnskog litotipa) u mikritnom litotipu (bioturbacija).....	65
Sl.5.18. Mikrofotografija mikritnog litotipa struktura utiskivanja i glinenog jezička.....	66
Sl.5.19. Gusta mikritna građa mikritnog litotipa.....	66
Sl.5.20. SEM fotografija mikritnog litotipa na kojem je vidljiva poroznost (crvene strelice).....	67
Sl.5.21. Mikrofotografije mikritnog litotipa s nejasnom erozijskom teksturom i laminacijom. Mikritni dijelovi rekristalizirani su u mikrosparit.....	67
Sl.5.22. Uzorak <i>benkovačkoga kamena</i> na kojem je vidljiva izmjena svijetlih i tamnijih lamina (laminirani litotip).....	68
Sl.5.23. Mikrofotografija laminiranog litotipa gdje je vidljiva izmjena zrnskih i mikritnih lamina.....	69
Sl.5.24. Rendgenske difrakcijske slike originalnih uzoraka zrnskog (Z), mikritnog (M) i laminiranog (L) litotipa. Legenda: K – kalcit, D – dolomit.....	74
Sl.5.25. Rendgenske difrakcijske slike neotopljenog ostatka uzorka mikritnog litotipa (M) dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini.....	75
Sl.5.26. <i>Box plot</i> dijagram a) gustoće i b) prostorne mase uzoraka (g/cm^2) (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	79
Sl.5.27. <i>Box plot</i> dijagram a) otvorene i b) ukupne poroznosti (%) (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	80
Sl.5.28. Grafički prikaz korelacije između prostorne mase (g/cm^3) i otvorene poroznosti (%).	80
Sl.5.29. Grafički prikaz upijanja vode (mas.%) u odnosu na vrijeme (h).	82
Sl.5.30. <i>Box plot</i> dijagram upijanja vode (mas.%) za sva tri litotipa (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	82
Sl.5.31. Grafički prikaz korelacije između otvorene poroznosti (%) i upijanja vode (mas. %).	82
Sl.5.32. <i>Box plot</i> dijagram kapilarnog upijanja (g/m^2) vode (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	84
Sl.5.33. Grafički prikaz kapilarnog upijanja vode (g/m^2) u odnosu na vrijeme (min).	85
Sl.5.34. Grafički prikaz stupnja zasićenja vodom (mas.%) nakon sušenja kapilarno zasićenih uzoraka u odnosu na vrijeme (min).....	86
Sl.5.35. <i>Box plot</i> dijagram mase isušene vode nakon kapilarnog upijanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	86
Sl.5.36. <i>Box plot</i> dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) suhih uzoraka (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	88
Sl.5.37. <i>Box plot</i> dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) vodom zasićenih uzoraka (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	89
Sl.5.38. Grafički prikaz korelacije između srednjih vrijednosti tlačne čvrstoće (MPa) vodom zasićenih uzoraka i upijanja vode (mas. %).	90

Sl.5.39. <i>Box plot</i> dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) uzoraka nakon kristalizacije soli (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	91
Sl.5.40. <i>Box plot</i> dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) uzoraka nakon smrzavanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	92
Sl.5.41. <i>Box plot</i> dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) uzoraka nakon toplinske promjene (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	94
Sl.5.42. <i>Box plot</i> dijagram čvrstoće uzoraka na savijanje (MPa) (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	96
Sl.5.43. <i>Box plot</i> dijagram brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz suhe uzorke (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	97
Sl.5.44. <i>Box plot</i> dijagram brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz vodom zasićene uzorke (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	98
Sl.5.45. Promjena brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz cikluse kristalizacije soli.....	100
Sl.5.46. <i>Box plot</i> dijagram smanjenja brzine UZV-a (m/s) nakon ciklusa kristalizacije soli (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	100
Sl.5.47. Promjena brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz cikluse smrzavanja.....	102
Sl.5.48. <i>Box plot</i> dijagram razlike brzine UZV-a (m/s) prije i nakon ciklusa smrzavanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	102
Sl.5.49. Promjena brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz cikluse toplinskih promjena.....	104
Sl.5.50. <i>Box plot</i> dijagram razlike brzine UZV-a (m/s) prije i nakon ciklusa toplinskih promjena (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	104
Sl.5.51. Promjena koeficijenta teksturne anizotropije (%) uzoraka tijekom 15 ciklusa kristalizacije soli.....	106
Sl.5.52. Promjena koeficijenta teksturne anizotropije (%) uzoraka tijekom 55 ciklusa smrzavanja.....	106
Sl.5.53. Promjena koeficijenta teksturne anizotropije (%) uzoraka tijekom 20 ciklusa toplinske promjene.....	106
Sl.5.54. Grafički prikaz korelacije između tlačne čvrstoće (MPa) nakon 15 ciklusa kristalizacije soli i promjene brzine UZV-a (m/s).....	107
Sl.5.55. Grafički prikaz korelacije između tlačne čvrstoće (MPa) nakon 55 ciklusa smrzavanja i promjene brzine UZV-a (m/s).....	108
Sl.5.56. Grafički prikaz korelacije između tlačne čvrstoće (MPa) nakon 20 ciklusa toplinske promjene i promjene brzine UZV-a (m/s).....	108
Sl.5.57. Smanjenje masa uzoraka (g) nakon svakog okretaja oko vertikalne osi.....	110
Sl.5.58. <i>Box plot</i> dijagram volumnog gubitka (cm ³) prilikom habanja uzoraka (Z - zrnski litotip, M - mikritni litotip).....	110
Sl.5.59. <i>Box plot</i> dijagram vjerojatnosti klizanja SRV (-) (Z - zrnski litotip, M - mikritni litotip).....	111
Sl.5.60. Uzorci a) prije 1 ciklusa i b) nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli.....	114
Sl.5.61. <i>Box plot</i> dijagram promjene mase (mas. %) uzoraka prilikom kristalizacije soli (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	114
Sl.5.62. Grafički prikaz promjene mase uzoraka kroz 15 ciklusa kristalizacije soli.....	115
Sl.5.63. Uzorci laminiranog litotipa koji su se raspali prije kraja ispitivanja.....	116
Sl.5.64. Eflorescencija soli na donjoj bazi uzoraka mikritnog litotipa.....	116
Sl.5.65. SEM fotografija soli koja je vidljivo iskristalizirala na uzorku laminiranog litotipa.....	117
Sl.5.66. SEM fotografija soli (tamni dio) na rubu uzorka laminiranog litotipa.....	117
Sl.5.67. Uzorci a) prije i b) nakon ciklusa smrzavanja.....	118
Sl.5.68. <i>Box plot</i> dijagram promjene volumena uzoraka s porama (vol. %) nakon ciklusa smrzavanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	119
Sl.5.69. Grafički prikaz promjene volumena s porama (ml) kroz 55 ciklusa.....	119
Sl.5.70. Grafički prikaz mase (g) vodom zasićenih uzoraka kroz 55 ciklusa smrzavanja.....	119
Sl.5.71. Uzorak laminiranog litotipa se raspao nakon 30-tog ciklusa smrzavanja.....	120
Sl.5.72. Uzorci a) prije i b) nakon ciklusa postojanosti na toplinske promjene.....	121
Sl.5.73. <i>Box plot</i> dijagram promjene mase (mas. %) uzoraka nakon ciklusa toplinske promjene (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).....	121
Sl.5.74. <i>Benkovački kamen</i> (laminirani litotip) ručno obrađen. Uočava se karakterističan školjkast lom, mikritnih lamina (proslojaka).....	122
Sl.5.75. <i>Benkovački kamen</i> (mikritni litotip) obrađen piljenjem i brušenjem.....	123

Popis tablica u tekstu

Tablica 4.1. Kategorizacija kamena prema upijanju vode.....	39
Tablica 4.2. Kategorizacija prirodnoga kamena prema tlačnoj čvrstoći.	42
Tablica 4.3. Kategorizacija kamena prema otpornosti na habanje metodom po Böhmeu.....	47
Tablica 4.4. Vjerojatnosti klizanja dobivene ispitivanjem pomoću klatna.....	48
Tablica 5.1. Udio neotopljenog ostatka u uzorcima.....	73
Tablica 5.2. Mineralni sastav uzoraka zrnskog (Z), mikritnog (M) i laminiranog (L) litotipa.....	74
Tablica 5.3. Sadržaj glavnih elemenata u uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa (%). Zatamnjene vrijednosti su iznad granice detekcije.....	76
Tablica 5.4. Koncentracije elemenata u tragovima (mg/kg). Zatamnjene vrijednosti su iznad granice detekcije. 76	
Tablica 5.5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg/kg). Zatamnjene vrijednosti su iznad granice detekcije.	77
Tablica 5.6. Popis normi, dimenzije, oblik i minimalan broj uzoraka za određivanje fizičko-mehaničkih svojstava.....	78
Tablica 5.7. Srednje vrijednosti gustoće, prostorne mase i poroznosti uzoraka (n je broj uzoraka).	79
Tablica 5.8. Srednje vrijednosti količine upijene vode (n je broj uzoraka).	81
Tablica 5.9. Srednje vrijednosti ispitivanja kapilarnog upijanja vode.....	83
Tablica 5.10. Srednje vrijednosti stupnja zasićenja vodom nakon sušenja kapilarno zasićenih uzoraka (n je broj uzoraka).....	86
Tablica 5.11. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće suhih uzoraka.....	87
Tablica 5.12. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće vodom zasićenih uzoraka i koeficijent razmekšavanja (obojene vrijednosti su manje od 0,75).	88
Tablica 5.13. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i koeficijent čvrstoće uzoraka nakon kristalizacije soli.....	91
Tablica 5.14. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i koeficijent čvrstoće uzoraka nakon smrzavanja. ..	92
Tablica 5.15. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i koeficijent čvrstoće uzoraka nakon toplinske promjene.	93
Tablica 5.16. Indeks anizotropije tlačne čvrstoće uzoraka.	95
Tablica 5.17. Srednje vrijednosti čvrstoće uzoraka na savijanje.....	96
Tablica 5.18. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz suhe uzorke.	97
Tablica 5.19. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz vodom zasićene uzorke.	98
Tablica 5.20. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke prije i nakon ciklusa ristalizacije soli.	99
Tablica 5.21. Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) brzine UZV-a kroz cikluse kristalizacije. Zatamnjene vrijednosti označavaju značajnu korelaciju ($p < 0.05$).	100
Tablica 5.22. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke prije i nakon ciklusa smrzavanja i odmrzavanja.....	101
Tablica 5.23. Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) brzine UZV-a kroz cikluse smrzavanja. Zatamnjene vrijednosti označavaju značajnu korelaciju $p < 0.05$	102
Tablica 5.24. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke prije i nakon ciklusa toplinskih promjena.	103
Tablica 5.25. Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) brzine UZV-a kroz cikluse toplinske promjene. Zatamnjene vrijednosti označavaju značajnu korelaciju $p < 0.05$	104
Tablica 5.26. Koeficijent teksturne anizotropije suhih uzoraka.	105
Tablica 5.27. Otpornost na habanje prema Böhmeu.	109
Tablica 5.28. Vjerojatnost klizanja prilikom određivanja otpornosti na klizanje klatnom (SRV).	111
Tablica 5.29. Popis normi, dimenzije, oblik i minimalan broj uzoraka za određivanje postojanosti.	113
Tablica 5.30. Srednje vrijednosti promjene mase pri određivanju postojanosti na djelovanje kristalizacije soli. 113	
Tablica 5.31. Srednje vrijednosti promjene volumena uzorka s porama.....	118
Tablica 5.32. Srednje vrijednosti promjene mase pri djelovanju toplinske promjene.....	121
Tablica 5.33. Fizičko-mehanička svojstva kirmenjaka avorio i sivca.	125

1. UVOD

Benkovački prirodni kamen je oko 140 m debeo slijed naslaga, tanko slojevitog vapnenca gornjoeocenske starosti, koje pripadaju Prominskim naslagama sjeverne Dalmacije (IVANOVIĆ et al., 1973; 1976). Pojas naslaga *benkovačkoga prirodnoga kamena*, dužine 20-ak km i širine od 0,5 do 1 km, površinski se proteže smjerom sjeverozapad-jugoistok u blizini grada Benkovca. Naslage *benkovačkoga prirodnoga kamena* su taložene u marinskom okolišu.

Glavna vizualna strukturno-teksturna značajka *benkovačkoga prirodnoga kamena* je izmjena jasno izraženih slojeva debljine od nekoliko centimetara do maksimalno 45 cm duž kojih je moguće prirodno odvajanje pojedinih debljih ili tanjih slojeva/lamina u obliku ploča. Zbog svojih svojstava, u prvom redu strukturno-teksturnih i dekorativnih, tradicionalno se upotrebljava u lokalnom graditeljstvu i predstavlja „*brend*“ u kamenoklesarskoj industriji. Uz minimalnu obradu koristi se za oblaganje horizontalnih i vertikalnih, vanjskih i unutarnjih površina, pokrivanje krovova, zidanje zidova i ograda. Nakon Domovinskog rata u jednom razdoblju, godišnja proizvodnja je iznosila i do visokih 20 000 m³.

Cjelovito znanstveno istraživanje *benkovačkoga prirodnoga kamena*, njegovih svojstava i postojanosti nije do sada bilo napravljeno. Stoga se ukazala potreba za kompleksnim istraživanjima svojstava, koja mogu utjecati na njegovu postojanost, a što je važno za određivanje načina njegovog korištenja u građevinarstvu. U doktorskom radu su prikazani rezultati ispitivanja svojstava *benkovačkoga prirodnoga kamena* koji su statistički obrađeni. Rezultati dobiveni prilikom izrade dokorskog rada omogućili su bolje vrednovanje tehničkog, tehnološkog i dekorativnog kriterija važnih kod primjene *benkovačkoga prirodnoga kamena* na tržištu.

Ciljevi istraživanja dokorskog rada pod naslovom „Utjecaj svojstava *benkovačkoga prirodnoga kamena* na njegovu postojanost“ bili su sljedeći:

- odrediti mineralno-petrografska, fizičko-mehanička, tehničko-tehnološka i kemijska svojstva *benkovačkoga prirodnoga ili arhitektonsko-građevnoga kamena*;
- odrediti strukturno-teksturne i petrografske značajke kamena koje utječu na njegova svojstva;
- odrediti stupanj teksturne anizotropije prirodnoga kamena s obzirom na raspodjelu fizičkih svojstava u uzorcima;

- utvrditi postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena* na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene;

- utvrditi utjecaj prirodnih mineralno-petrografskih, kemijskih i fizičko-mehaničkih svojstava na postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

Osnovna pretpostavka za izradu doktorskog rada jest da spomenuta heterogena građa *benkovačkoga prirodnoga kamena* znatno utječe na fizičko-mehanička i tehničko-tehnološka svojstva, te na postojanost prilikom kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene. Navedeno je važno za njegovu primjenu.

1.1. Kriteriji vrednovanja prirodnoga kamena

Stijena je sastavni dio litosfere, mineralni agregat određene teksture, strukture i načina geološkog pojavljivanja. Pod pojmom kamen podrazumijeva se prirodnim ili umjetnim načinom izdvojeni dio stijene. I stijena i kamen imaju odgovarajuća fizičko-mehanička svojstva koja se utvrđuju na ispitivanom uzorku. Kako se rad bavi definiranjem osnovnih svojstava izdvojenih uzoraka *benkovačkoga prirodnoga kamena*, u tekstu se dalje upotrebljava kao pojam „*kamen*“ što se smatra uvriježenom terminologijom u domeni tehničke petrografije. Pod pojmom *prirodni kamen* podrazumijeva se kamen, sedimentnog, magmatskog i metamorfnog porijekla, kojemu je osnovna zadaća zadovoljenje dekorativnih zahtjeva u konstrukciji odnosno oplemenjivanje prostora u kojem živimo. Prirodni kamen se upotrebljava kao dekorativno-zaštitni i dekorativno-funkcionalni element građevinskih objekata svih namjena, zatim za arhitekturu spomen-obilježja, arhitekturu groblja i kiparstvo. U literaturi se, osim naziva prirodni kamen, upotrebljava i naziv arhitektonsko-građevni kamen (DUNDA et al., 2003). Naziv prirodni kamen trebao bi zamijeniti naziv arhitektonsko-građevni kamen prema odluci Europskog tehničkog odbora za prirodni kamen CEN/TC 246, te je Hrvatska na razini Državnog zavoda za norme i Odbora za prirodni kamena TO 196 prihvatila ovaj naziv (TOMAŠIĆ, 2007b).

Prirodni kamena podliježe vrednovanju odnosno ocjeni na temelju nekoliko kriterija. Vrednovanje prirodnoga kamena se ocjenjuje prema dekorativnom, tehničkom, tehnološkom, geološkom i ekonomskom kriteriju (TOMAŠIĆ, 2006b).

- Dekorativni kriterij obuhvaća elemente kojima se cijeni estetska vrijednost odnosno atraktivnost i dekorativnost prirodnoga kamena kao što su boja, struktura, tekstura,

mineralni sastav, prisutnost fosila. S obzirom da nema objektivnih kvalitativnih i kvantitativnih pokazatelja kriterij je subjektivan.

- Tehnički kriterij je osnova za ocjenu mogućnosti primjene kamena u pojedinim konstrukcijama. Ovim kriterijem su obuhvaćene sve značajke pri prosudbi fizičko-mehaničkih i kemijskih svojstava prirodnoga kamena važnih za njegovu trajnost i postojanost.
- Tehnološkim kriterijem su obuhvaćeni svi elementi važni za prosudbu prirodnoga kamena prilikom ocjene mogućnosti i isplativosti njegove eksploatacije i obrade.
- Geološkim kriterijem obuhvaćeni su svi elementi važni za prosudbu blokovitosti i cjelovitosti stijenske mase u ležištima prirodnoga kamena. To se odnosi na mogućnost pridobivanja blokova ekonomski povoljnih dimenzija.
- Ekonomski kriterij objedinjuje sve prethodne kriterije, te utječe na tržišnu vrijednost prirodnoga kamena.

1.2. Kratki pregled svojstava prirodnoga kamena koja utječu na njegovu postojanost

Poznato je da je za ocjenu postojanosti i upotrebljivosti kamena u konstrukcijama prije upotrebe potrebno kvalitetno utvrditi utjecaj mineralnog i kemijskog sastava, strukturno-teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na svojstva kamena. Od fizičko-mehaničkih svojstava neophodno je analizirati boju i postojanost boje, gustoću i prostornu masu, ukupnu i otvorenu poroznost, upijanje vode pri atmosferskom tlaku, kapilarno upijanje vode, jednoosnu tlačnu čvrstoću, čvrstoću na savijanje, brzinu prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke, te otpornost na habanje i klizanje klatnom.

1.2.1. Važnost mineralno-petrografskog sastava, strukturno-teksturnih značajki i dijagenetskih promjena

Fizičko-mehanička svojstva, trajnost i postojanost ugrađenog kamena u mnogome ovise o mineralno-petrografskom i kemijskom sastavu stijene. Osim toga na postojanost kamena znatno utječu svježina/trošnost minerala, zastupljenost pojedinih minerala u stijeni, način veze između mineralnih zrna, kalavost minerala, tvrdoća minerala, veličina minerala, mikrokomponente, te defekti u mineralima/stijenama. Kod karbonatnih varijeteta bitan je odnos mikrita, sparita i alokema. Karbonatni varijeteti mogu sadržavati i neznatni udio

minerala glina. Minerali glina mogu biti raspršeni u stijeni ili nakupljeni u obliku tanjih ili debljih prevlaka duž slojnih ploha ili u stilolitskim šavovima. Minerali glina kao npr. smektititi zbog svojstava plastičnosti, bubrenja u vlažnom stanju i stezanja u suhom stanju negativno utječu na postojanost kamena.

Postoje brojna istraživanja utjecaja mineralno-petrografskih svojstava na postojanost i trajnost kamena, međutim u poglavlju će biti istaknuto nekoliko radova. Utjecaj mineralno-petrografskih svojstava na čvrstoću uzoraka granita ispitivao je PRIKRYL (2001). Kod granita sličnog mineralnog sastava potvrdio je opće poznatu tezu da veličina kristala utječe na čvrstoću, a da pri tome čvrstoća stijena raste sa smanjenjem veličine kristala. Mineralno-petrografska i fizičko-mehanička svojstva različitih varijeteta prirodnoga kamena ugrađenih u poznatom spomeniku Ruin Garden of Székesfehérvár u Mađarskoj istraživala je THEODORIDOU (2009). Autorica je prvo odredila koji su varijeteti ugrađeni u spomeniku. Zatim je na svježe odlomljenim uzorcima iz kamenoloma istih varijeteta magmatskog, metamorfnog i sedimentnog porijekla odredila mineralno-petrografska i fizičko-mehanička svojstva koja su te njihovu postojanost na smrzavanje. Vizualno je usporedila uzorke nakon određivanja smrzavanja s uzorcima ugrađenog kamena. Uočila je da je oštećenje u obliku površinskog mrvljenja, osipanja, ali i pucanja uzoraka izraženije nakon smrzavanja u laboratorijskim uvjetima nego na ugrađenim kamenim elementima u spomeniku. Što ne znači da se tijekom godina ugrađeni prirodni kamen neće izražajnije trošiti. Važnost mineralno-petrografskih istraživanja stijena istaknuli su LEIGHTON i PENDEXTER (1962). Autori navode četiri komponente koje bitno utječu na strukturalna svojstva vapnenaca: zrno, vapnenački mulj (mikrit), cement i pore. Također su ukazali na ovisnost značajki pornog prostora o međuovisnosti pakiranja, sortiranja i vrsti međusobnih kontakata kristalnih i zrnskih sastojaka sedimentnih stijena.

Strukturno-teksturne značajke stijene, također, utječu na njegova fizičko-mehanička svojstva, a time i na njegovu postojanost. Struktura je izražena veličinom, oblikom i međusobnim odnosom minerala u stijeni/kamenu. Sedimentna tekstura su obilježja većih dimenzija od desetak centimetara do nekoliko desetaka metara. Glavnina tekstura nastaje fizičkim procesima prije, tijekom i nakon sedimentacije, dok ostale nastaju organskim i kemijskim procesima. Tekstura nastala tijekom sedimentacije se može koristiti za tumačenje taložnog okoliša u smislu procesa, dubine vode, jačine vjetra itd. Premda ne postoji općeprihvaćena klasifikacija sedimentnih tekstura četiri glavne grupe obuhvaćaju erozijske, taložne, post taložne/dijagenetske i biogene teksture (TUCKER, 2008). Potrebno je naglasiti

da se *benkovački prirodni kamen* odlikuje vidljivom heterogenošću (teksturnom anizotropijom) u građi. Ona se ponajviše očituje u vrlo jasnoj slojevitosti (izmjena slojeva različitoga sastava) i/ili laminaciji (izmjena lamina različitog sastava kao manjih, milimetarskih dijelova sloja). Slojevitost se definira kao sedimentna jedinica debljine veće od 1 cm. Slojevitost manjih, milimetarskih dimenzija naziva se laminacija koja se obično nalazi unutar sloja (unutarnja tekstura). Slojevi su omeđeni slojnim plohama ili slojnim granicama (TUCKER, 2008). Slojne plohe omogućuju mehaničko odvajanje duž njih te ukazuju na vremenski prekid sedimentacije, ali i na razdoblja za kojeg je bilo moguće premještanje sedimenta u drugi okoliš (TIŠLJAR, 1994, TUCKER, 2008). Naknadne modifikacije slojnih ploha rezultat su erozije tijekom taloženja slijedećeg sloja, zatim deformacije nastale taloženjem i kompakcijom, te otapanja pod pritiskom krovinskim slojeva (stiloliti). Laminacija je rezultat promjene veličine zrna i/ili mineralnog sastava unutar lamina. Duž slojevitosti i/ili laminacije *benkovačkoga prirodnoga kamena* moguće je prirodno odvajanje debljih ili tanjih slojeva ili lamina u obliku ploča. U nekim slučajevima stiloliti mogu izgledati kao slojevitost. Za vrijeme dijagenese na većoj dubini prekrivanja (*burial diagenesis*) u homogenim vapnencima u kojima nije vidljiva tekstura ili promjena litologije mogu nastati manje ili više pravilno razmaknuti stiloliti paralelni s pravim slojnim plohama. Na taj način nastaje dijagenetska slojevitost odnosno pseudo-slojevitost (*pseudo-bedding*). Naknadno se, uslijed površinskog trošenja vapnenaca na izdancima, stiloliti mogu proširiti te sličje pravoj slojevitosti. Prepoznavanje primarne od pseudo-slojevitosti je bitno zbog analize facijesa i interpretacije okoliša u kojima je taložena stijena (SIMPSON, 1985). Ipak, u slučaju *benkovačkoga prirodnoga kamena* radi se o pravoj slojevitosti s otvorenim slojnim plohama, a ne o pseudo-slojevitosti.

Prije korištenja kamena bitno je utvrditi svaki smjer promjene tekture što se u Tehničkoj petrografiji smatra anizotropijom jer u tom slučaju razlike u koheziji u različitim smjerovima mogu biti velike. Pretpostavka je da su fizičko-mehanička svojstva tada različita u različitim smjerovima. Nehomogenosti prirodnoga kamena/stijene nastale primarno (prirodnim putem) odnosno njegova anizotropija može uzrokovati promjenu fizičko-mehaničkih svojstava. Upravo takve promjene problematizira TOMAŠIĆ (2006a). Autor je u radu posebno obradio problem nehomogenosti prirodnoga kamena istaknuvši važnost utvrđivanja specifičnosti različitih oblika (tipova) primarne nehomogenosti (anizotropije). Anizotropija je mjera različitosti između svojstava u izotropnom (homogenom) smjeru u odnosu na svojstva u anizotropnom (nehomogenom) smjeru. U radu se također navodi da

nehomogenost može nastati u kamenu i uslijed te nakon ugradnje kao rezultat brojnih čimbenika koji mijenjaju strukturno-teksturna svojstva prirodnoga kamena te utječu na njegovu postojanost. Pri ugradnji kamena u konstrukciji važno je pravilno orijentirati elemente nehomogenosti kao slojevitost i laminaciju (DAVEY et al., 1979; TOMAŠIĆ i FISTRIĆ, 1998). Kameni elementi izražene prirodne slojevitosti mogu biti u konstrukciji orijentirani na tri različita načina: (a) slojne plohe su horizontalno položene (*naturally bedded*); (b) slojne plohe su vertikalne s vidljivom slojnom plohom (*face bedded*); (c) slojne plohe su vertikalne ili pod kutom, a vidljiva je površina okomita na slojevitost, tzv. rubno uslojeni kamen (*edge bedded*). S obzirom na svoju jasno izraženu i vidljivu slojevitost i laminaciju *benkovački prirodni kamen* zahtjeva specifičnu orijentaciju u kamenim konstrukcijama. U podnim konstrukcijama se orijentira kao prirodno uslojeni kamen (sl. 1.2), dok se pri oblaganju zidova najčešće orijentira s vidljivom slojnom plohom.

Strukturno-teksturne značajke andezita i spilitiziranih dijabaza istraživali su TOMAŠIĆ et al. (1997) elektronskim mikroskopom (SEM). Probali su utvrditi moguće mikrodefekte i porni prostor koji utječu na fizičko-mehanička svojstva. U uzorcima s jasno vidljivom interkristalnom poroznosti utvrdili su pojavu mikroblokova. Mikroblokove su definirali kao dobro povezane deformirane kristalne individue i kataklazirane kristalne agregate. Nastali su kao posljedica postdijagenetskih, posebno tektonskih procesa ili prirodno izazvanih stresova i deformacija u kamenu. Mogu se zapaziti makroskopski, a u nekim slučajevima tek pomoću običnog ili elektronskog mikroskopa.

Važno strukturno svojstvo sedimenta jest način pakiranja zrna jer o njemu ovise poroznost, propusnost, kompakcija i cementacija taloga. Zrna pri taloženju mogu zauzeti različite međusobne položaje i dati različitu gustoću pakiranja. U sedimentima se s obzirom na način pakiranja, sortiranja i međusobni raspored zrna različitih dimenzija razlikuju tri osnovna tipa. Pri zrnskoj potpori zrna imaju međusobnu potporu, a kod matriksne ili muljne potpore zrna plivaju u matriksu odnosno nemaju međusobnu potporu. Kod trećeg tipa pakiranja zrna imaju međusobnu potporu, a između zrna se nalazi matriks (TIŠLJAR, 2001).

Jedan od bitnih uzroka teksturne anizotropije je i prisutnost stilolitskih šavova u stijeni. TIŠLJAR (2001) je naglasio važnost određivanja značajki stilolitskih šavova (debljine, kontinuiteta, visine amplitude i gustoće pojavljivanja). Stiloliti (diskontinuiteti) koji su vrlo česti u brojnim varijetetima karbonatnog prirodnoga kamena predstavljaju više ili manje izražene barijere u pravcu okomitom na njih. Isto tako predstavljaju dobre kanale za

cirkulaciju vode paralelno njima, ovisno o utjecaju tektonike te o ispunjenosti glinom ili organskom tvari.

Preliminarne rezultate ispitivanja mineralno-petrografskih svojstava, gustoće, prostorne mase, poroznosti, upijanja vode te utjecaj navedenih svojstava na postojanost *benkovačkoga prirodna kamena* su u svom radu iznijeli MARIČIĆ i TOMAŠIĆ (2013a). Kamen pokazuje znatnu teksturnu anizotropiju u unutrašnjoj građi i oslabljena mjesta na kojima uslijed ciklusa postojanosti na djelovanje soli, leda ili toplinske promjene može doći do povećanja pornog prostora ili proširenja postojećih odnosno stvaranja novih pukotina i do oštećenja kamena.

Dijagenetski procesi, poput cementacije, rekristalizacije, dolomitizacije, dedolomitizacije, također utječu na svojstva i postojanost karbonatnih varijeteta kamena. Cementacija je dijagenetski proces izlučivanja karbonatne mineralne tvari u porama vapnenačkog taloga uslijed kojeg dolazi do stvaranja čvrste stijene te smanjenja poroznosti. Utjecaj mineralno-petrografskih svojstava španjolskog mikritnog vapnenca „Gris pulpa“ na fizičko-mehanička svojstva i postojanost pri kristalizaciji soli i smrzavanju određivali su GARCIA DEL CURA et al. (2005). Vapnenac je prošaran žilama i stilolitima paralelnim slojnim plohama. Prema autorima spomenuti vapnenac obiluje stilolitima i žilama, ali one bitno ne utječu na čvrstoću na tlak i savijanje te na postojanost na djelovanje kristalizacije soli i smrzavanje. Razlog su procesi cementacije koji su očvrstili stijenu, stilolite i žile.

U procesu rekristalizacije se mijenjaju veličina i morfološke odlike kristala, odnosno struktura stijene. O pozitivnom utjecaju rekristalizacije na fizičko-mehanička svojstva dolomita pisali su TOMAŠIĆ et al. (1990). Autori su ispitivali utjecaj dijagenetskih i tektonskih procesa na sposobnost sitnjenja uzoraka rano i kasnodijagenetskog dolomita. Utvrđeno je da su procesima rekristalizacije nakon višestruke tektonizacije u dolomitima nastupile znatne pozitivne strukturno-teksturne promjene. Rekristalizacijom je došlo do stvaranja izrazito čistih i sitnih kristala dolomita u mikropukotinama što je učvrstilo postojeću strukturu dolomita i rezultiralo njegovom većom otpornošću na sitnjenje. Nakon toga, TOMAŠIĆ et al. (1992) su ispitivali utjecaj petrografskih značajki, geneze, tektonike i rekristalizacije na udarno-habajuća opterećenja i smrzavanje dolomitnih agregata. Utvrdili su utjecaj veličine, oblika i međusobne povezanosti kristala dolomita na udarno-habajuća opterećenja. Sitnokristalasti ranodijagenetski dolomiti, zbog višeg stupanja uređenosti kristalne rešetke, imaju veću otpornost na habanje prema Böhmeu od krupnokristalastih kasnodijagenetskih dolomita.

Procesi dolomitizacije i dedolomitizacije utječu na poroznost kamena. Kod dolomitizacije se povećava gustoća, a smanjuje volumen kristala dolomita u odnosu na kalcit. Pri potpunoj dolomitizaciji vapnenca poroznost može teoretski porasti i do 13 % (TIŠLJAR, 2001). Pri procesu dedolomitizacije smanjuje se gustoća, a povećava volumen kristala kalcita u odnosu na dolomit. Uslijed povećanih naprežanja pri dedolomitizaciji kamen se može mehanički oštetiti (TOMAŠIĆ, 2006). Na važnost kasnodijagenetske dolomitizacije na porast sekundarne međukristalne poroznosti u karbonatnim stijinama ukazuju CHILINGAR et al. (1979) te navode povećanje do 12 % (čak teoretski i do 13 %).

Na temelju petrografsko-sedimentoloških karakteristika TIŠLJAR et al. (1997) su izdvojili četiri različite litološke jedinice unutar 50-ak metara debljine vapnenaca kamenoloma Lakovići. Izdvojeni su mikritni vapnenci taloženi kao ciklusi oplićavanja naviše, zrnski vapnenci taloženi kao sitno do krupno zrnski vapnenački pijesci u visokoenergijskim plićacima, mikritni vapnenci taloženi u potplimnim plićacima te zrnski vapnenci taloženi kao sitnozrnski vapnenački pijesci u plićacima s visokom energijom. Na uzorcima iz svake jedinice određeni su: poroznost, prostorna masa, upijanje vode, tlačna čvrstoća i otpornost na habanje. Vapnenci pokazuju različita svojstva i neujednačenu kvalitetu često unutar istih litoloških jedinica. Velika varijabilnost svojstava i kvalitete kamena u kamenolomu direktna je posljedica litoloških i facijesnih karakteristika te uvjeta taloženja. Na temelju rezultata autori su predložili selektivnost stijenske mase pri eksploataciji u odnosu na petrološka i fizičko-mehanička svojstva.

1.2.2. Fizičko-mehanička svojstva

Boja i postojanost boje

Boja je prvo fizičko svojstvo koje se zapazi na kamenu. Boja kamena i postojanost boje najviše ovise o mineralnom i kemijskom sastavu odnosno različitim primjesama. Boja vapnenaca posljedica je boje minerala kalcita, ali i primjesa u mineralima i vezivu. U vapnencima kalcit može biti bijeli, ali i različito obojen od primjesa, žute, crvene, sive i crne boje. Minerali željeza su najčešći pigmenti koji mogu obojiti stijene od jarko crvene, narančaste, žute, smeđe, zelene i plave do crne boje. Željezo se u sedimentnim stijinama pojavljuje u fazi crvenog hematita (Fe_2O_3), u crvenkastosmeđem do smeđežutom goethitu (FeOOH) i često kao žuti amorfni limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Čak i male količine sitno raspršenog hematita mogu bojiti stijenu od svijetložute nijanse preko žute, smeđe pa sve do crvene.

Minerali kao pirit ili magnetit sadrže dvovalentno ili fero željezo. U takvim mineralima s vremenom, uslijed oksidacije, fero željezo prelazi u feri te dolazi do nastanka žućkastih mrlja koje se s vremenom povećavaju. Utvrđeno je da se obojenje sedimentnih stijena, posebno različitih varijeteta vapnenaca, mijenja u svim mogućim nijansama od bijele, žućkastobijele, žućkaste, žućkastosmeđkaste, smeđkaste, smeđe pa sve do crvene i crne boje ovisno od udjela organske tvari, fosilnog kršja te udjela i odnosa fero i feri iona željeza. Vapnenci mogu biti i zelenkasti uslijed primjesa glaukonita ili klorita, dok su sivi i crni vapnenci ponajviše obojeni ujednačenim ili promjenljivim udjelom raspršene organske tvari.

Način na koji je kamen izložen djelovanju različitih čimbenika na mjestu ugradnje može utjecati na postojanost boje. Uslijed djelovanja atmosferilija u urbanom okolišu dolazi do blijedenja i gubljenja obojenja pojedinih varijeteta prirodnoga kamena. U graditeljstvu su boja i površinska obrada vrlo važni pri odabiru kamena za uporabu (KRŠINIĆ i TOMAŠIĆ, 2009).

Gustoća, prostorna masa i poroznost

Gustoća kamena je odnos mase uzorka i volumena čvrstog dijela uzorka pri određenoj temperaturi i tlaku, a izražava se u g/cm^3 ili kg/m^3 . Prostorna masa je odnos mase uzorka i njegovog volumena s porama zbog čega je prostorna masa uvijek manja od gustoće. Kao i gustoća izražava se u g/cm^3 . Određena je mineralnim sastavom i sadržajem pora u uzorku. Kod sedimentnih stijena ovisi o stupnju dijageneze odnosno o stupnju kompakcije i cementacije. Vrijednosti gustoće i prostorne mase koriste se pri izračunavanju vrijednosti ukupne poroznosti kamena.

Poroznost je svojstvo koje označava sadržaj pornog prostora u stijeni. Svaki kamen bez obzira na genezu i postgenetske promjene sadrži porni prostor. Poroznost je jedno od najvažnijih fizičkih svojstava kamena koje se mora respektirati kod primjene. Sposobnost upijanja i zadržavanja vode, provodljivost topline i zvuka, djelovanje smrzavanja, kretanje štetnih soli, čvrstoća na tlak i savijanje, kohezija između mineralnih zrna i druga fizičko-mehanička svojstva kamena ovise o njegovoj poroznosti. Voda je jedan od najvažnijih čimbenika postojanosti i trajnosti ugrađenih kamenih elemenata u konstrukciji. Primanje, zadržavanje i iscjedivanje vode ovisi o obliku, veličini, te prostornoj raspodjeli i povezanosti pora. Prema veličini presjeka pore u kamenu mogu se podijeliti na makro, mezo i mikropore. Makropore su pore veće od 2,5 mm te se u njima odvija gravitacijsko kretanje vode.

Mezopore su presjeka od 0,1 μm do 2,5 mm te se voda kreće djelovanjem kapilarnih sila. Mikropore su presjeka manjeg od 0,1 μm , te se u njima voda ne kreće već je sva voda vezana na površinu mineralnih zrna molekularnim i elektrostatskim silama (BENAVENTE et al., 2001). Podjelu pora kod karbonatnih stijena prema načinu postanka pora i sličnom geometrijskom obliku razradili su CHOQUETTE i PRAY (1970). Kod vapnenaca i dolomita razlikuje se primarna i sekundarna poroznost. Primarne pore mogu biti međuzrnske, unutarzrnske, zatvorene i međukristalne. Sekundarne pore ili pore postsedimentacijskog podrijetla mogu biti šupljinske ili "vug" pore, te pore oblika kaverne, kanala i rasjeda. Kod kamena se razlikuju ukupna ili apsolutna i otvorena ili relativna poroznost. Apsolutnu poroznost čine sve pore u kamenu bez obzira da li su povezane ili ne. Relativna poroznost je ona koju voda može ispuniti u uvjetima atmosferskog tlaka. Utjecaj strukturno-teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na otvorenu poroznost prirodnoga karbonatnog kamena istraživali su TOMAŠIĆ i ŽENKO (1993). Upijanje vode i otvorena poroznost određivani su u uvjetima atmosferskog tlaka i dodatno pod podtlakom. Autori su utvrdili da se relativna i apsolutna poroznost mijenjaju ovisno o strukturi kamena pojedinih varijeteta, te da se povećanjem tlaka može povećati količina upijene vode, a time i otvorena poroznost. Povećanje količine upijene vode pod podtlakom tumači se rasporedom, povezanošću i presjekom pora u sustavu pora nekog varijeteta kamena.

Općenito velike vrijednosti poroznosti kamena negativno utječu na njegova fizičko-mehanička svojstva. Otvorena poroznost ponajviše utječe na sposobnost upijanja vode i kretanje štetnih soli u kamenu, na smrzavanje, djelovanje toplinske promjene, čvrstoću na tlak i savijanje u vodom zasićenom stanju, brzinu prolaza ultrazvučnih valova, te otpornost na habanje i klizanje. Ako uzorak ima malu otvorenu poroznost svi spomenuti procesi manje će štetno djelovati na postojanost kamena. Za prirodni kamen bilo bi najpovoljnije da ima što manju otvorenu poroznost, a time i manje upijanje vode. Kamen s povećanom otvorenom poroznosti i većim upijanjem osjetljiviji je i manje postojan. Negativne posljedice su veće ukoliko su upijanje vode i njegova poroznost veći. FITZNER (1988) opisuje i uspoređuje značajke pora u pješčenjaku iz jednog njemačkog kamenoloma s uzorcima istog kamena uzetog iz građevine. Utvrdio je da kod uzoraka kamena izloženih procesima trošenja pri presjeku pora manjem od 0,1 μm nema oštećenja jer nema upijanja vode.

Pod poroznost bi se mogle ubrojiti i pukotine. Pukotine predstavljaju oslabljena mjesta u uzorcima jer olakšavaju prolaz vode, ali i pornih otopina. Na taj način pospješuju oštećenje kamena prilikom djelovanja kristalizacije soli, smrzavanja ili toplinske promjene. U uzorcima

trahita-trahandezita koji se koriste kao prirodni kamen TOMAŠIĆ et al. (2000) su uočili mjesta s oslabljenim međukristalnim vezama te nehomogenosti posebice naprsline i pukotine ispunjene sekundarnim željeznim oksidima i hidroksidima. Sve navedeno je utjecalo na povećanje nehomogenosti i poroznosti, odnosno na povećano upijanje vode u kamenu.

Propadanje i postojanost ugrađenog kamena u prvom redu ovisi o uvjetima u okolišu i o poroznosti samog materijala (veličini, povezanosti i rasporedu pora). Prema tome postojanost tri različita varijeteta španjolskog prirodnoga kamena pod komercijalnim nazivom „Novelda“ odredili su FORT et al. (2002). Varijeteti kamena su biokalkarenit s visokim udjelom fosila (oko 70%), zatim biomikrit do biosparit te biomikrit. Varijeteti kamena koji imaju velike vrijednosti otvorene poroznosti od oko 20 % i u kojima prevladavaju pore veće od 5 µm pokazali su se manje postojani na djelovanje kristalizacije soli i smrzavanja od uzoraka koji imaju manje vrijednosti otvorene poroznosti i pore manje od 5 µm.

Bitno svojstvo kamena koje utječe na upijanje vode, propusnost, a samim time i na postojanost je njegova poroznost. Da se dobije potpuniji podatak o upijanju vode i postojanosti kamena važno je određivanje pornog prostora metodom živinog porozimetra te analiza raspodjele pora u uzorcima (ANDRIANI i WALSH, 2003).

Upijanje vode

Svaki kamen/stijena ima svojstvo upijanja, zadržavanja i cijedenja vode pri atmosferskom tlaku. Kamen potopljen u vodu u svoje pore primi neku određenu količinu vode, te je u njima i zadrži. Upijanje vode, izraženo u mas. %, je omjer mase vode koju kamen upija pri određenom tlaku i temperaturi prema masi suhog kamena. Količina upijene vode kao i vremenski period procesa upijanja ovisi o značajkama pornog prostora kao što su veličina, raspored i povezanost pora. Upijanje vode ima značajan utjecaj na postojanost kamena na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Negativno utječe na jednoosnu tlačnu čvrstoću u vodom zasićenom stanju, te na otpornost na habanje i klizanje. S obzirom da upijanje vode utječe na druga fizičko-mehanička svojstva i postojanost kamena TOMAŠIĆ i ŽENKO (1993) navode važnost ispitivanja sposobnosti upijanja vode prirodnoga i tehničko-građevnog kamena. Također i kapilarno upijanje vode je jedno od najznačajnijih fizičkih svojstva prirodnoga kamena koje štetno djeluje na njegovu postojanost (TOMAŠIĆ et al., 2009; TOMAŠIĆ et al., 2011). Kod upijanja vode pri atmosferskom tlaku, ali i kapilarnog upijanje vode prvo dolazi do upijanja vode duž pora većeg presjeka, a nakon toga se

ispunjavaju pore manjeg presjeka (VIELBA CUERPO i HERNANDEZ OLIVARES, 2002). U normi EN 13755 za upijanje vode pri atmosferskom tlaku bi se trebale uvesti neke dopune kao npr. određivanje higroskopnosti i propusnosti (permeabilnost) uzoraka. Tek će se u tom slučaju dobiti potpuniji rezultat o poroznosti i upijanju vode prirodnoga kamena (VIELBA CUERPO i HERNANDEZ OLIVARES, 2002).

Na uzorcima dvaju varijeteta prirodnoga kamena (*kirmenjaka avorio* i *veselje unito*) TOMAŠIĆ et al. (2011) su odredili kapilarno upijanje vode. Navode najvažnije strukturno-petrografske značajke varijeteta kao vrstu, veličinu i raspored mineralnih sastojaka, te homogenost i porni prostor s velikim utjecajem na upijanje vode. Utvrdili su da brzina i količina kapilarno upijene vode i njeno zadržavanje u porama znatno utječu na postojanost pojedinih varijeteta prirodnoga kamena.

Preliminarne kvantitativne rezultate ispitivanja nekih svojstava bitnih pri određivanju mogućnosti upotrebe *benkovačkoga prirodnoga kamena* u radu su prikazali MARIČIĆ i TOMAŠIĆ (2013b). Naglasak je bio na određivanju mineralno-petrografskog sastava i strukturno-teksturnih značajki uzoraka kao slojevitosti, laminacije, mikropukotina te njihov utjecaj na upijanje vode pri atmosferskom tlaku i kapilarno upijanje vode. Prema rezultatima, uzorci u kojima je laminacija bila paralelno orijentirana smjeru kapilarnog izdizanja vode, u konačnici su upili istu količinu vode (izraženu u gramima) kao i uzorci nakon upijanja vode pri atmosferskom tlaku (oko 1,34 g). Uzorci u kojima je laminacija bila orijentirana okomito na smjer kapilarnog izdizanja vode upili su u konačnici oko 0,26 g manje vode pri toj orijentaciji laminacije. Ako se gleda upijena količina vode u gramima uočava se da ne postoje velike razlike u vrijednostima upijanja vode pri atmosferskom tlaku i kapilarnom upijanju vode kada je laminacija orijentirana paralelno smjerom kapilarnog izdizanja vode, što znači da laminacija povećava upijanje vode.

Minerali glina kao npr. smektiti zbog upijanja vode i bubrenja negativno utječu na postojanost kamena, te je bitno odrediti njihov kapacitet upijanja vode (mas. %). Na uzorcima prirodnog natrijskog bentonita za potrebe bentonitnih tepiha odnosno umjetno proizvedenih hidrauličkih barijera niske propusnosti STRGAR et al. (2011) su određivali kapacitet upijanja vode (mas. %) pri različitim vrijednostima temperature i relativne vlažnosti u laboratoriju. Bentonit je industrijski pojam za mješavinu različitih minerala u kojoj prevladavaju minerali gline smektitne grupe s dominantnim mineralom montmorilonitom. Autori su dobili raspon srednjih vrijednosti kapaciteta upijanja vode uzoraka prirodnog natrijskog bentonita od 454,3

do 714,3 mas. % u ovisnosti o uvjetima u laboratoriju. Prema navedenim vrijednostima prirodni natrijski bentonit ima značajan kapacitet upijanja vode.

Osim zasićenja kamenih uzoraka vodom i ispitivanja kapilarnog upijanja vode SIDRABA et al. (2004) su istaknuli važnost ispitivanja mjerenja vremena i obima isušivanja (ocjeđivanja) kamena. Autori su ispitivali kapilarno upijanje i sušenje u ovisnosti o orijentaciji slojevitosti rimskog travertina upotrebljavanog u spomenicima Latvije. Travertin je vrlo porozan što utječe na upijanje vode, sušenje i postojanost. Koeficijent kapilarnog upijanja vode je oko dva puta viši u smjeru paralelnom slojevitošću ($4,3 \text{ g/m}^2\text{s}^{1/2}$) od smjera okomito na slojevitost ($2,58 \text{ g/m}^2\text{s}^{1/2}$). Indeks sušenja je dva puta niži u smjeru paralelnom slojevitosti od smjera okomito na slojevitost, što ukazuje na brži gubitak vode u smjeru paralelnom slojevitosti. Autori su dokazali da pravilna orijentacija slojevitosti kod ugradnje blokova travertina u spomenike može znatno pridonijeti otpornosti i postojanosti kamena na trošenje tijekom djelovanja vanjskih čimbenika. To je posebno važno prilikom smrzavanja kamena zasićenog vodom i štetnim solima zbog djelovanja kristalizacijskih tlakova na stjenke pora i toplinske promjene. Najveći broj procesa dezintegracije se događa u vrijeme zadržavanja vode i sušenja, a ne u razdoblju upijanja. Što se voda duže zadrži u uzorku to je veća vjerojatnost za propadanje kamena.

Osim vremena potrebnog za zasićenje vodom pri kapilarnom upijanju, može se mjeriti vrijeme potrebno za sušenje uzoraka. Na uzorcima pet različitih varijeteta prirodnoga kamena (mramor, travertin, vapenac, oniks i granit) KARACA (2010) je odredio vrijeme potrebno za sušenje. Uzorci oniksa, travertina, granita i vapnenca pokazuju duže vrijeme potrebno za sušenje u odnosu na vrijeme potrebno za upijanje vode. Vrijeme sušenja kod uzoraka mramora je isto ili kraće od vremena upijanja vode. Uzorci vapnenaca su se sušili dvostruko duže od vremena koje je im je bilo potrebno za upijane vode. Količina vode koju uzorci mogu upiti te vrijeme trajanja upijanja, ali i sušenja, ovisi o vrsti materijala (varijetetu) i njegovoj poroznosti (KARACA, 2010).

Čvrstoća kamena

Jednoosna tlačna čvrstoća kamena je mehaničko svojstvo definirano kao veličina naprezanja u jednom smjeru uz slobodno bočno širenje kod kojeg dolazi do loma materijala. Naprezanje je izraženo u MPa (MN/m^2) i definirano kao sila (N) koja djeluje po jedinici površine (m^2). U momentu loma dolazi do pucanja, pomicanja, savijanja i deformacije mineralnih zrna i pornog prostora uzorka. Čvrstoća kamena ovisi o mineralno-petrografskim

čimbenicima kao mineralnom sastavu, čvrstoći minerala koji grade stijenu, jačini kohezije između mineralnih zrna, krupnoći minerala i njihovom međusobnom odnosu, teksturnoj anizotropiji, zatim poroznosti, sposobnosti upijanja vode, raspucanosti i svježini stijene. Za razliku od tlačne čvrstoće, čvrstoća na savijanje predstavlja razornu deformaciju do koje dolazi djelovanjem sile na os uzorka oslonjenog na dva oslonca. Ispitivanje čvrstoće na savijanje je jako važno za prirodni kamen koji se koristi u obliku piljenih ploča za dekorativna oblaganja (ventilirajuće fasade, podne obloge i ostale konstrukcije u kojima bi kamen mogao biti opterećen na savijanje). Čvrstoća na savijanje je manja od tlačne čvrstoće, a iznosi otprilike 7-20 % od tlačne čvrstoće. Jednoosna tlačna čvrstoća, čvrstoća na savijanje i otpornost na habanje su bitni parametri za iskoristivost kamena u građevinarstvu, pogotovo za izradu pješačkih i pješačko-kolničkih konstrukcija (TOMAŠIĆ et al., 2000).

Tlačna čvrstoća se može mjeriti na različito orijentiranim uzorcima kamena s obzirom na njihove strukturno-teksturne značajke. Uzorci se mogu orijentirati na dva različita načina: kada sila djeluje okomito i paralelno sa strukturno-teksturnim značajkama. PRIKRYL (2001) je mjerio tlačnu čvrstoću na uzorcima granita orijentiranim u dva različita položaja: kada sila djeluje okomito i paralelno sa slabo izraženom folijacijom. Na temelju rezultata je izračunao indeks anizotropije tlačne čvrstoće. Na navedeni indeks anizotropije utječe orijentacija minerala u uzorcima. Indeks anizotropije tlačne čvrstoće biti će manji od 10 % ako su minerali u uzorcima nasumično orijentirani. Istovremeno indeks se povećava u uzorcima s preferiranom orijentacijom minerala u jednom smjeru te će tada biti veći od 10 %.

Mnogi autori su se bavili problemom procjene jednoosne tlačne čvrstoće. U svom doktorskom radu BRIŠEVAC (2012) je probao procjeniti jednoosnu tlačnu čvrstoću i modul elastičnosti nekoliko različitih varijeteta karbonatnih stijena koristeći metode višestruke regresijske jednadžbe i umjetne neuronske mreže. Ulazne veličine modela činili su: gustoća, poroznost, indeks čvrstoće utvrđen postupkom opterećenja u točki, tvrdoća određena Schmidovim čekićem, brzina prolaza ultrazvučnih P-valova, te ocjena strukture i defektnosti strukture. Prema autoru neuronske mreže pokazuju bolje mogućnosti procjene tlačne čvrstoće pomoću navedenih ulaznih veličina. Ipak, metode procjene se ne bi trebale koristiti kao zamjena pri ispitivanju tlačne čvrstoće i modula elastičnosti.

Poznato je da kompaktniji varijeteti kamena tj. varijeteti kamena s vrijednošću ukupne poroznosti manjom od 1 % pokazuju veće vrijednosti otpornosti na djelovanje soli i leda. U nehomogenom kamenu su naprezanja na tlak popraćena naprezanjima na smicanje, savijanje i vlak. Prirodni kamen je otprilike 10 puta manje otporan na vlak, smicanje i savijanje nego na

tlak. To je i glavni razlog smanjenja otpornosti kamena pri djelovanju kristalizacijskih tlakova. Ako tlačna čvrstoća nekog varijeteta prirodnoga kamena iznosi 100 MPa, onda je čvrstoća na smicanje, vlak ili na savijanje desetak puta manja, te može iznositi oko 10 MPa, ovisno o vrsti i kakvoći kamena te njegovoj strukturnoj građi. Stoga je jasno da soli pri kristalizaciji mogu izazvati tlakove i lokalno prouzročiti naprezanja na smicanje i savijanje veća od 10 MPa. Natrijev klorid, na primjer, može izazvati kristalizacijski tlak od 66,3 MPa pri temperaturi od 50 °C (WINKLER, 1997). Taj tlak je dovoljan za nastanak naprezanja koja u strukturnoj građi slabijih varijeteta mogu izazvati oštećenja (TOMAŠIĆ, 2007a).

Brzina prolaza ultrazvučnih valova

S obzirom da metoda mjerenja brzine prolaza ultrazvučnih longitudinalnih (P) valova nije razorna koristi se za ispitivanje kamena prije ugradnje, ali i na ugrađenim kamenim elementima na starim i novim građevinama. Postoje različiti čimbenici koji utječu na brzinu prolaza ultrazvučnih valova kroz kamen. Brzina prolaza je u ovisnosti o kompaktnosti odnosno o poroznosti materijala. Kompaktan i slabo porozan materijal, u pravilu ima velike brzine prolaza jer val ima manje prepreka kao što su pore koje su prazne ili ispunjene vodom. Kod poroznih i nekompaktnih stijena čestice nisu u bliskom kontaktu pa će val djelomično putovati kroz zrak te će brzina biti manja. Sadržaj vode ima veliki utjecaj na rezultate ispitivanja. Čvrstoća, poroznost te ostala fizičko-mehanička svojstva kao i strukturno-teksturna svojstva imaju također veliki utjecaj na brzinu prolaza ultrazvuka. Rezultati promjene brzine ultrazvuka mogu ukazati i na postojanje određenih defekata, pukotina ili veću poroznost.

Mnogi autori su se bavili problemom korelacije prolaza ultrazvučnih valova s drugim fizičko-mehaničkim svojstvima uzoraka kao npr. gustoćom, poroznosti i tlačnom čvrstoćom. Među njima, KAHRAMAN i YEKEN (2008) navode vrlo visoku pozitivnu linearnu korelaciju između brzine prolaza UZV-a i gustoće, a negativnu s poroznosti. Vrlo dobru linearnu korelaciju između brzine prolaza UZV-a i jednoosne tlačne čvrstoće uzoraka navode SHARMA i SINGH (2008). Ipak dobiveni rezultati korelacije ne mogu se pouzdano koristiti pri procjeni nekih drugih svojstava prirodnoga kamena kao npr. tlačne čvrstoće. Jednadžbe međuovisnosti (korelacije) između brzine prolaza UZV-a i fizičko-mehaničkih svojstava ovise o vrsti ispitivane stijene i uvjetima obavljanja ispitivanja (KAHRAMAN, 2001). Ovo se mora uzeti u obzir ako se te jednostavne jednadžbe koriste za predviđanje vrijednosti tlačne čvrstoće i drugih fizičko-mehaničkih svojstava prirodnoga kamena.

Brzina prolaza UZV-a se može koristiti prilikom određivanja teksturne anizotropije kamena. Koeficijent teksturne anizotropije kamena se može izračunati na temelju brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke paralelno i okomito na ravnine teksturne anizotropije (npr. slojevitosti, laminacije). Na uzorcima biokalkarenita komercijalnog naziva „Novelda“, koji se eksploatira u okolici Alicantea (Španjolska) FORT et al. (2002) su mjerili brzine prolaza ultrazvuka u tri različita smjera. Na temelju brzine prolaza izračunali su koeficijent teksturne anizotropije i promjenu koeficijenta teksturne anizotropije nakon određivanja postojanosti na smrzavanje i toplinske promjene. Koeficijent teksturne anizotropije se povećao na kraju ispitivanja postojanosti na smrzavanje i toplinske promjene. Nakon toga FORT et al. (2008) su odredili dva različita koeficijenta teksturne anizotropije na uzorcima dolomita koji se eksploatira u okolici Madrida. Autori ih nazivaju relativnim (računa se preko dvije brzine) i apsolutnim (računa se preko tri brzine) koeficijentom anizotropije. Posebnu pozornost su posvetili utjecaju teksturne anizotropije na postojanost kamena te izračunu koeficijenta prije i nakon ciklusa kristalizacije soli i njihovu promjenu. Na kraju ispitivanja koeficijent teksturne anizotropije se povećao što se tumači promjenama u unutrašnjoj građi i povećanjem poroznosti kamena.

Nedestruktivnom metodom pomoću mjerenja brzine prolaza longitudinalnih (P) valova kroz uzorke može se pratiti oštećenje kamena kroz cikluse kristalizacije soli (BARBERA et al., 2012). Na uzorcima vapnenaca „Scicli“ iz okolice Raguze (Sicilija), determiniranog kao pekston s 45 % bioklasta i udjelom mikrita i sparita od 25 do 30 %, kroz cikluse kristalizacije soli brzina prolaza ultrazvuka se smanjuje. Brzina prolaza ultrazvuka se smanjuje kako se povećava poroznost, a time i oštećenje kamena. Svi uzorci su se pri 8-om ciklusu u potpunosti raspali zbog velike otvorene poroznosti koja iznosi oko 20 % (BARBERA et al., 2012).

Otpornost na habanje i klizanje klatnom

Otpornost na habanje se određuje na uzorcima prirodnoga kamena koji se ugrađuju u pješačke i pješačko-kolničke konstrukcije (TOMAŠIĆ et al., 2000). U prvom redu ovisi o mineralno-petrografskim svojstvima kao mineralnom sastavu, veličini zrna te jačina njihove veze, strukturno-teksturnim značajkama, zatim o gustoći, poroznosti i upijanju vode. Ispitivanje se može provesti u suhim i mokrim uvjetima, a uzorci se mogu ispitivati okomito i paralelno s teksturnom anizotropijom kamena.

Mnogi autori su se bavili utjecajem i korelacijom fizičko-mehaničkih svojstava kamena na otpornost na habanje. KARACA et al. (2012) su pokušali korelirati otpornost na habanje s vrijednostima otvorene poroznosti i jednoosne tlačne čvrstoće. Navode niske vrijednosti korelacije otpornosti na habanje i poroznosti za uzorke koji imaju otvorenu poroznost manju od 1 %. Uzorci koji imaju vrijednosti otvorene poroznosti veće od 1 % pokazuju i veće vrijednosti korelacije. S povećanjem poroznosti smanjuje se otpornost na habanje, a s povećanjem jednoosne tlačne čvrstoće povećava se i otpornost na habanje. Za razliku od njih KILIÇ i TEYMEN (2008) su pokušali usporediti otpornost na habanje metodom prema Böhmeu odnosno vrijednost volumnog gubitka s brzinom prolaza ultrazvučnih valova. Navode inverzan odnos između te dvije veličine s niskim koeficijentom korelacije. Utjecaj gustoće, tlačne čvrstoće i poroznosti nekih karbonatnih varijeteta na otpornost na habanje određivali su YAVUZ et al. (2008). Varijeteti veće gustoće, tlačne čvrstoće, a manje poroznosti imaju veću otpornost na habanje, odnosno pokazuju pozitivnu korelaciju.

Kod kamena koji se ugrađuje u pješačke konstrukcije, osim određivanja otpornosti na habanje, bitno je odrediti i otpornosti na klizanje klatnom (MIJOVIĆ et al., 2008). Klatno je mjerni uređaj kojim se dobiju pouzdani i točni rezultati, zbog čega se u mnogim zemljama upotrebljava kao standardna metoda za ispitivanje vrijednosti otpora klizanju podnih obloga u laboratorijskim i terenskim uvjetima te za suhe, vlažne ili kontaminirane podne obloge. Otpornost na klizanje klatnom se, osim u suhim, može provesti i u mokrim uvjetima. Na uzorcima mramora, vapnenca, travertina i granita u suhim i mokrim uvjetima KARACA et al. (2013) su određivali otpornost na klizanje klatnom. Prema autorima svi ispitani varijeteti su otporni na klizanje u suhim uvjetima. Otpornost uzoraka u mokrim uvjetima je značajno smanjena jer voda smanjuje koeficijent trenja između ispitivane površine kamena i gumenoga klizača.

1.3. Kratki pregled istraživanja postojanosti prirodnoga kamena

Postojanost kamena se određuje prije ugradnje u konstrukciju. To je otpornost koju kamen pruža prema istovremenom djelovanju mnogobrojnih fizikalnih, mehaničkih, kemijskih i bioloških čimbenika na mjestu ugradnje. Bitni čimbenici fizičkog propadanja kamena posljedica su djelovanja kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji soli i leda te djelovanje toplinskih promjena. Mnogi autori su se bavili tematikom utjecaja mineralno-

petrografskih i fizičko-mehaničkih svojstava na postojanost. U poglavlju je iznesen kratki pregled dosadašnjih istraživanja postojanosti prirodnoga kamena. Treba naglasiti da otopljene soli, osim što fizički, mogu i kemijski djelovati na kamen. S obzirom da je naglasak u doktorskom radu bio na djelovanju fizičkog propadanja *benkovačkoga prirodnoga kamena* nije se određivalo i kemijsko djelovanje otopljenih soli na kamen.

1.3.1. Postojanost kamena na djelovanje kristalizacije soli

Otopljene soli općenito se pojavljuju u obliku eflorescencije na površini kamena i subflorescencije u porama ispod. Soli prodiru iz površine u unutrašnjost kamena. Mjesto u kamenu gdje će iskristalizirati vezano je za putove kretanja vode. Porijeklo otopljenih soli u kamenim konstrukcijama može biti različito (soli iz onečišćene atmosfere, tla i cementa, soli za posipanje ceste zimi, morska aerosol). Halit ili morska sol (NaCl) je česta sol na konstrukcijama u priobalnom području. Karbonati i sulfati su najčešći u urbanim sredinama. Soli poput natrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) u kamenu potječu iz cementa, dok mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i tenardit (Na_2SO_4) mogu biti sadržani u kamenu od njegovog postanka.

Dva su glavna načina unošenja otopljenih soli u pore kamena. Otopljene soli mogu ući u kamen kapilarnim upijanjem vode iz tla, a oborinama se unose soli iz atmosfere. Kamen također može biti izložen djelovanju morske aerosoli. Djelovanjem kristalizacijskih tlakova nakon kristalizacije soli u porama dolazi do vidljivog fizičkog oštećenja varijeteta kamena posebice onih s otvorenom poroznošću većom od 5 %. Naprezanja zbog kristalizacijskih, ali i hidratacijskih tlakova, mogu kao i u slučaju djelovanja leda, nadvladati vlačnu čvrstoću kamena te s vremenom dolazi do njegovog propadanja.

Kamen je u priobalju izložen djelovanju morskih soli, osobito natrijevog klorida, jednog od glavnih čimbenika oštećenja kamena. Tijekom sušnog razdoblja voda isparava iz kamena, a soli ostaju iskristalizirane u njegovim porama. Kristalizacijom soli u porama stvaraju se kristalizacijski tlakovi koji djeluju na stjenke pora te se kamen fizički oštećuje. Fizičko oštećenje kamena vidljivo je kao površinsko mrvljenje, osipanje ili ljuštenje čitavih kora. Štetno djelovanje spomenutih soli i pozitivno djelovanje ispiranja u kišnim razdobljima naglasio je TOMAŠIĆ (2007a, 2008).

U laboratorijskoj metodi kojom se ispituje djelovanje kristalizacijskih tlakova na kamen pri kristalizaciji soli koristi se Na_2SO_4 . Natrijev sulfat jedna je od najrazornijih soli

koja djeluje na kamen. Na sobnoj temperaturi u sistemu natrijev sulfat – voda postoje dvije stabilne faze, mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) i tenardit (Na_2SO_4). U sistemu natrijev sulfat – voda može doći do otapanja i kristalizacije te hidratacije i dehidratacije. Otapanje i kristalizacija ovise o stupnju prezasićenosti odnosno koncentraciji soli i temperaturi, dok hidratacija i dehidratacija soli ovise isključivo o relativnoj vlažnosti i temperaturi (BENAVENTE et al., 2001). Pri prelasku tenardita u mirabilit volumen se može povećati 4 puta (WINKLER i SINGER, 1972). Pri normalnim atmosferskim uvjetima ova promjena se može dogoditi nekoliko puta u jednom danu. Uslijed rasta kristala stvaraju se kristalizacijski tlakovi, odnosno uslijed hidratacije hidratacijski tlakovi, koji djeluju na stjenke pora kamena. Dolazi do naizmjeničnih promjena tlakova na stjenkama pora što može utjecati na raspadanje pogotovo na najslabijem mjestu u uzorku.

Važnost ispitivanja kapilarnog prodora soli u kamen u dva različita smjera s obzirom na izraženu teksturnu anizotropiju su istaknuli BENAVENTE et al. (2001). Autori su predložili novu nenormiranu laboratorijsku metodu ispitivanja djelovanja kristalizacije soli na kamen. Kod ove metode uzorak je stalno djelomično uronjen u otopinu Na_2SO_4 koja se kapilarno izdiže u njemu. Laboratorijska metoda simulira uvjete u kojima je prirodni kamen izložen kapilarnom upijanju otopljenih soli iz tla ili potkonstrukcije. Kada ugrađeni kamen kapilarno upija otopljene soli iz tla ili temeljne konstrukcije mogu se uočiti dvije zone: zona imerzije i kapilarna zona. Zona imerzije se nalazi uz sam rub kamena najbliži tlu ili vlažnoj potkonstrukciji i ona je stalno vlažna. Kapilarna zona se nalazi iznad zone imerzije. Visina dizanja ovisi o veličini pora u kamenu. U kapilarnoj zoni soli kristaliziraju u obliku subflorescencije i eflorescencije. U toj zoni je vidljivo oštećenje kamena te je veliki gubitak mase.

Mogućnosti vrednovanja veličine oštećenja kamena pri laboratorijskom testu nakon kristalizacije soli u porama navode ANGELI et al. (2007). Autori određuju dva indeksa pomoću kojih se lakše procjenjuje oštećenje uzoraka: indeks alteracije (IA) i indeks brzine alteracije (AV). Indeks alteracije (IA) je redni broj ciklusa u kojem se utvrdi prvo vidljivo oštećenje uzoraka. Indeks brzine alteracije (AV) služi za određivanje dugoročnog ponašanja uzoraka, bez obzira na broj ciklusa kod laboratorijskog testa (15 ili više). AV se izražava kao gubitak mase u postocima kao funkcija broja ciklusa. Indeks AV je podatak o brzini alteracije uzoraka na kraju ispitivanja, kada je fizičko raspadanje vidljivo.

Kamene fasade, konstrukcije i spomenici se djelovanjem kiše kao prirodna desalinizatora mogu desalinizirati. S obzirom da zbog morske soli stradavaju mnogi

dragocjeni kameni spomenici, obrađeni na tradicionalan način, TOMAŠIĆ (2007a) napominje važnost desalinizacije kamena na pročeljima zgrada koje se nalaze u blizini mora. Dijelovi kamenih elemenata, koji nisu izloženi utjecaju kiše intenzivno se troše, jer kod njih ne dolazi do procesa prirodne desalinizacije. Proces salinizacije i desalinizacije kamenih površina u blizini mora se može podijeliti u tri faze: prva faza je razdoblje salinizacije za vlažna i vjetrovita vremena, druga faza je razdoblje sušenja, a treće razdoblje je prirodna desalinizacija za vrijeme kiše. Povremenim ispiranjem soli običnom vodom s kamenih elemenata i fasada, pogotovo nakon razdoblja bure u priobalju, produžio bi se vijek trajanja kamenih građevina i spomenika. Arheološki kameni spomenici mogu se desalinizirati u bazenima tijekom nekoliko mjeseci s time da se ne mora koristiti destilirana ili deionizirana voda. Predmeti se mogu potpuno desalinizirati i u običnoj vodovodnoj vodi, što pojednostavljuje i pojeftinjuje postupak desalinizacije (DONELLI i ŠTAMBUK-GILJANOVIĆ, 2004).

Oštećenje kamena kristalizacijskim tlakovima je posljedica prezasićenosti otopine i mjesta kristalizacije soli u uzorku (RODRIGUEZ-NAVARRO i DOEHNE, 1999). Navedeni elementi ovise o evaporaciji, svojstvima otopine u uzorku, klimatskim uvjetima, svojstvima kamena i morfologiji nastalih kristala. Bitan parametar koji utječe na kristalizaciju i toplinsko širenje soli je promjena temperature (GOMEZ-HERAS i FORT, 2007). Prilikom laboratorijskog ispitivanja kristalizacije soli trebalo bi paziti na način zagrijavanja uzoraka kamena. Prema normiranoj laboratorijskoj metodi uzorci se zagrijavaju u sušnici na 105 °C. Tako se površina uzoraka sa svih strana podjednako zagrijava, te nije velika temperaturna razlika između površine uzoraka i unutrašnjosti sušnice. Ugrađeni kamen pak može biti pod direktnim utjecajem sunca odnosno insolacije.

1.3.2. Postojanost kamena na smrzavanje

U području humidne klime najistaknutiji čimbenik fizičkog propadanja kamena je smrzavanje uslijed kristalizacije leda. Pri prelasku vode u led volumen se može povećati za 9 vol. %, uslijed čega može doći do fizičkog razaranja kamena. Pri padu temperature ispod točke ledišta led koji se stvara proizvodi snažne kristalizacijske tlakove na stijenke pora kamena. Led pri temperaturi od -22 °C može izazvati maksimalni pritisak na stijenke pora od čak 200 MPa. Navedena vrijednost uvelike nadmašuje vrijednosti tlačne, vlačne, smične i savojne čvrstoće mnogih varijeteta prirodnoga kamena (WINKLER, 1968).

Mnogi autori su određivali utjecaj svojstava prirodnoga kamena na njegovu postojanost na smrzavanje. Utjecaj zasićenosti vodom na postojanost pri smrzavanju na uzorcima tufova određivali su CHEN et al. (2004). S povećanjem poroznosti i zasićenosti uzoraka tufova vodom povećava se i njihovo oštećenje pogotovo kod zasićenosti vodom većom od 70 %. Također i kod pješčenjaka glavna svojstva koja pospješuju njegovo oštećenje pri kristalizaciji soli i leda su poroznost i stupanj zasićenja vodom (RUEDRICH i SIEGISMUND, 2007). Dva glavna svojstva žutog travertina koja utječu na njegovu postojanost nakon kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene su njegova poroznost i laminacija (AKIN i ÖZSAN, 2011). Travertin se pokazao postojaniji na smrzavanje i toplinske promjene nego na djelovanje kristalizacije soli jer je došlo do oštećenja travertina za vrijeme ciklusa kristalizacije soli paralelno s laminacijom. Uzorci andezita uslijed oštećenja pri smrzavanju pokazuju smanjenje brzine ultrazvuka, Schmidt-ove tvrdoće i tlačne čvrstoće, uz istovremeno povećanje poroznosti i upijanja vode (YAVUZ, 2011).

Tri različita varijeteta miocenskog pješčenjaka srednje-zrnata litoarenita sa zrnskom potporom BUJ i GISBERT (2007) su podvrgavali određivanju postojanosti na kristalizaciju soli i smrzavanje. Pješčenjak se i danas eksploatira, a koristi se kao prirodni kamen u Španjolskoj te je često upotrebljavan u arhitekturi 12 i 13-tog stoljeća u gradovima i naseljima u dolini rijeke Ebro. Bitna svojstva ovog pješčenjaka koja utječu na njegovu postojanost na smrzavanje su poroznost, upijanje vode te mogućnost sušenja. S povećanjem poroznosti i upijanja vode uzorci su se prije oštetili te pokazali manju postojanost na djelovanje kristalizacije soli i smrzavanje.

U svom doktorskom radu WESSMAN (1997) je određivao postojanost na smrzavanje nekoliko različitih petrografskih varijeteta kamena koji su često korišteni u arhitekturi u Švedskoj. Varijeteti koje je ispitivao su porozni pješčenjak, srednje porozni vapnenac i slabo porozni granit. Pri tom je utvrdio da je glavni uzrok propadanja kamena djelovanje smrzavanja. Oštećenja su bila pospješena ukoliko je kamen bio dodatno izložen djelovanju topivih soli. Ističe poroznost kao svojstvo kamena koje značajno utječe na njegovu postojanost pri smrzavanju.

1.3.3. Postojanost kamena na toplinske promjene

Znatno fizičko propadanje ugrađenog kamena moguće je pri izloženosti promjenama temperature. Ugrađeni kamen u konstrukciji može biti izložen direktnom utjecaju sunca

odnosno insolaciji. Na površini kamena uslijed insolacije temperatura može doseći i do 60°C u ovisnosti od refleksije, boje površine, temperature okoliša i toplinske vodljivosti kamena (WINKLER, 1997).

Velike temperaturne promjene u kratkom razdoblju uzrokuju nejednoliko širenje i stezanje minerala u kamenu. Neki su varijeteti kamena kao npr. mramori izgrađeni od kalcita posebno osjetljivi na promjene temperature. Kod kalcita koeficijent toplinskog širenja mijenja se s promjenom orijentacije kristalografske osi. Između 18 i 50 ° C koeficijent toplinskog širenja je $25,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ paralelno s osi „c“, a skupljanja $-4,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ u smjeru u okomitom na os „c“ (WESSMAN, 1997). Navedeno može utjecati na slabljenje čvrstoće i veze između minerala.

Osim toga, pri zagrijavanju vodom zasićenog kamena voda se u porama širi. Širenje vode je mnogo veće od širenja čvrste mineralne tvari. U porama kamena koji je zasićen vodom uslijed osunčavanja mogu se pojaviti vlačna naprezanja. Uslijed naprezanja može doći do proširenja postojećih ili stvaranja novih pukotina pogotovo na oslabljenim mjestima u uzorcima. Zbog povećanog upijanja vode može se smanjiti čvrstoća uzoraka. Uslijed naizmjeničnog zagrijavanja i hlađenja stijena puca pogotovo ako je zasićena vodom.

Važnost ispitivanja postojanosti kamena na toplinske promjene su naglasili CRNKOVIĆ i ROKIĆ (1981). Ispitivanja su provedena na uzorcima gabra iz Jablanice, vapnencima iz ležišta Hreša kraj Sarajeva i Segeta kraj Trogira. Uzorci kamena u vodom zasićenom stanju su sušeni na temperaturi od 80°C u toku 160 ciklusa. Nakon svakog 10-tog ciklusa mjerena je promjena brzine ultrazvuka kroz uzorke. Na kraju ispitivanja određena je tlačna čvrstoća uzoraka. Uzorci pokazuju smanjenje vrijednosti tlačne čvrstoće te brzine prolaza ultrazvučnih valova, što znači da je djelovanjem toplinskih promjena došlo do promjena u unutrašnjoj građi uzoraka i njihovog oštećenja.

Postojanost na toplinske promjene i utjecaj djelovanja toplinske promjene na fizičko-mehanička svojstva na uzorcima andenzita ispitivao je YAVUZ (2011). Brzina UZV-a, Schmidt-ova tvrdoća i tlačna čvrstoća se nakon djelovanja toplinske promjene smanjuju, dok se poroznost i upijanje vode povećavaju.

U svom doktorskom radu KOVACS (2009) je istraživao svojstva i postojanost na toplinske promjene uzoraka mramora, granita i andenzita. Navedeni varijeteti prirodnoga kamena se koriste u spomeničkoj arhitekturi u Španjolskoj. Ističe važnost određivanja mineralnog sastava te ispitivanje poroznosti, upijanja vode, propusnosti, sposobnost sušenja i toplinskih karakteristika materijala. Uzorci mramora su se počeli oštećivati već nakon malog

broja ciklusa pri temperaturi od 40 °C. Razlog tome je različito toplinsko širenje i skupljanje minerali kalcita.

1.4. Kratki pregled upotrebe benkovačkoga prirodnoga kamena

Benkovački prirodni kamen se odlikuje tankom slojevitosti, strukturno-teksturnim karakteristikama, bojom, te načinom obrade i upotrebe. Bitan uvjet pri eksploataciji kamena je debljina ploča. Na tržištu su najtraženiji pločasti elementi debljine od 2 do 6 cm. Na izbor načina dobivanja ploča *benkovačkoga kamena* osim debljine utječe i kompaktnost slojeva, odnosno pukotinski sustavi u ležištu.

Kamen je pogodan za ručnu i strojnu obradu zbog čega bi se moglo reći da je kvalitetan materijal za gradnju. Brojne građevine u okolici Benkovca su izgrađene ovim kamenom. Jedna od njegovih glavnih značajki jest njegova tipična rustična struktura koja se postiže slaganjem pločastih kamenih elemenata po plohama slojevitosti.

Oplemenjivanjem kamenih elementa, odnosno obradom dobiva se nekoliko gotovih proizvoda *benkovačkoga kamena*. Obradeni kameni elementi kao bunja, ciklop bunja, piljene ploče s ostavljenom prirodnom površinom, piljene ploče štokane površinske obrade te polirane ploče su najkomercijalniji proizvodi. Prilikom oblaganja zidova često se koristi obradeni kamen kao bunja odnosno kamene ploče dobivene „cijepanjem“ okomito na slojne plohe (sl. 1.1). Ploče za zidanje, table, kameni elementi (rubnjaci, stepenice) te kameni suveniri spadaju u manje komercijalne proizvode. Lomljeni kamen jedan od najpoznatijih i najviše prodavanih proizvoda *benkovačkoga kamena*. U graditeljstvu za podne obloge se često koristi kao „*venecijaner*“ (sl. 1.2) gdje se želi postići blago neravna površina. Za tu namjenu se koriste cijepane kamene ploče. Radi se o pločama dimenzija (2-6 x 5-40 x 5-40 cm) koje su odvojene duž prirodnih diskontinuiteta te se ne obrađuju. Slažu se na palete prema jednakim debljinama. Prilikom tako ugrađenog kamena rustični mozaik, boja te obilje ihnofosila koji se mogu vidjeti na slojnim plohama pridonose dekorativnosti.

Kamen se koristiti za popločavanje unutrašnjih i vanjskih horizontalnih podnih površina s umjerenim pješačkim prometom (do 1 500 ljudi dnevno), oblaganje slobodnih terasa oko kuća, oblaganje temelja i zidova kuća na maloj visini, masivnu gradnju i zidanje kamenom, izradu zidova od kamena i slične namjene (JOVIČIĆ, 2007).



Sl.1.1. Obloženi zid s pločama *benkovačkoga kamena* obrađenim kao bunja.



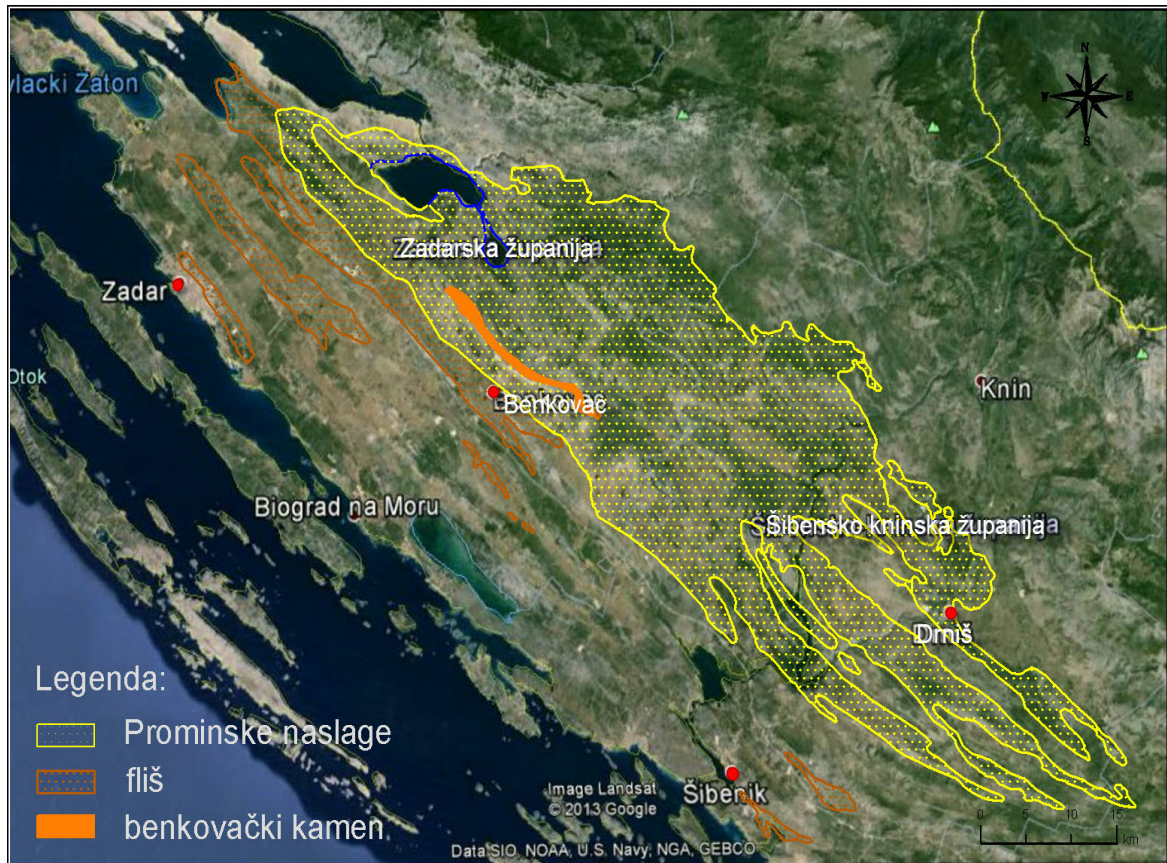
Sl.1.2. *Benkovački kamen* ugrađen na podnu oblogu kao *venecijaner*.

2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE BENKOVAČKOG PODRUČJA

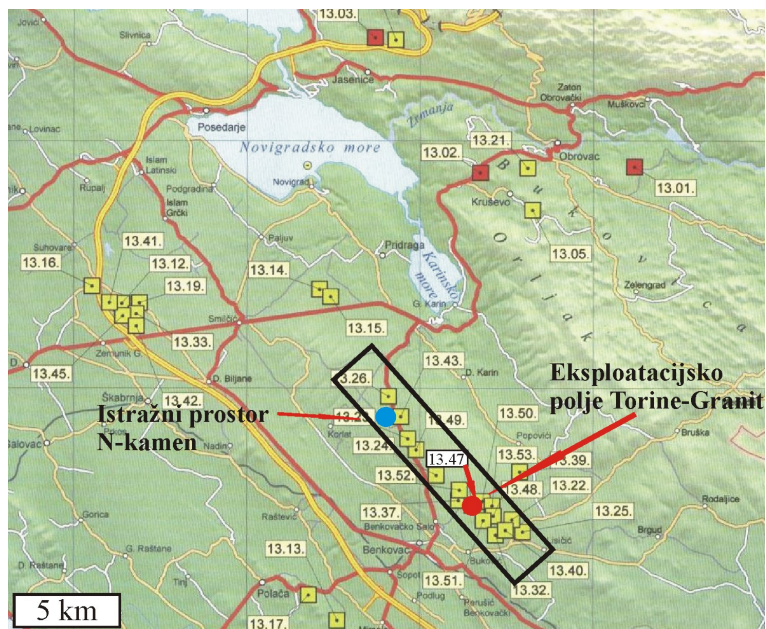
Šire područje Benkovca, u kojem se nalaze eksploatacijska polja, u kojima se eksploatira *benkovački prirodni kamen*, dio je prostranih Ravnih kotara. Ravni kotari su područje koje se prostire od Bukovice, Benkovca i Novigradskog mora na sjeveru do tankog priobalnog pojasa od Zadra do Skradina (ušća Krke) na jugu, odnosno od zaleđa Zadra na zapadu do zaleđa Skradina na istoku. Administrativno središte je Benkovac smješten oko 30 km istočno od Zadra i 20 km sjeveroistočno od Biograda na Moru. Povoljnog je prometnog položaja budući da je to mjesto križanja cesta koje vode iz Zadra prema Kninu, te iz Like prema moru, a posebno autoceste A1 Zagreb-Split. Grad Benkovac je povezan sa Zadrom i Kninom sa željezničkom prugom.

Područje je pod utjecajem sredozemne klime koju karakteriziraju vruća i suha ljeta te pro hladne vlažne zime. Glavna klimatska karakteristika podneblja su sjeverni vjetrovi od kojih je osobito jaka bura. Vegetaciju karakterizira nisko raslinje tipično za krško sredozemno podneblje kao što je makija sa sastojinama smreke. U posljednim desetljećima intenzivno se razvija ratarstvo. S obzirom da su Ravni kotari najplodniji dio dalmatinskog primorja, stanovništvo se, uz eksploataciju i obradu *benkovačkoga prirodnoga kamena*, pretežno bavi poljoprivredom i stočarstvom.

Ležišta u kojima se eksploatira *benkovački prirodni kamen* pripadaju Prominskim naslagama sjeverne Dalmacije. Prominske naslage se na području sjeverne Dalmacije prostiru na površini od oko 1200 km². Pružanje naslaga je sjeverozapad-jugoistok, dužine oko 80 km i širine oko 20 km (sl. 2.1). Prema podacima iz Atlasa rudarstva Republike Hrvatske (ed. ŽUNEC, 2006) kamen se 2006 godine eksploatirao na dvadesetak eksploatacijskih polja u uskom pojasu sjeveroistočno od grada Benkovca. Pojas se površinski proteže smjerom sjeverozapad-jugoistok, a dugačak je dvadesetak km (od sela Smilčić do brda Mejanica – 414 mnm), dok širina varira od 0,5 do 1 km. Prospekcija terena i uzorkovanje *benkovačkoga kamena* obavljani su na eksploatacijskom polju Torine–Granit, te na istražnom prostoru N-kamen, koji su međusobno udaljeni oko 6 km (sl. 2.2).



Sl.2.1. Karta prostiranja Prominskih naslaga, fliša i naslaga *benkovačkoga kamena* u sjeverozapadnoj Dalmaciji (modificirano prema PENCINGER, 2012)



Sl.2.2. Geografska karta Benkovačkog područja s naznačenim eksploatacijskim poljima (modificirano prema Atlasu rudarstva RH, 2006).

3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE ŠIREG I UŽEG ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Područje u kojima se eksploatira na tržištu poznati *benkovački prirodni kamen* u geološkom smislu odgovara neformalnoj litostratigrafskoj jedinici Benkovački kamen. Jedinica Benkovački kamen nalazi se u slijedu srednjoeocenskih do donjooligocenskih Prominskih naslaga sjeverne Dalmacije. U ovom poglavlju ukratko će biti prikazane geološke značajke Prominskih naslaga, neformalne litostratigrafske jedinice Benkovački kamen i ležišta *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

3.1. Prominske naslage

Prominske naslage su karbonatni klastiti debljine oko 2000 m taloženi u plitkomorskim, obalnim, deltnim i fluvijalnim okolišima gornjosrednjoeocenske do donjooligocenske starosti (IVANOVIĆ et al., 1976; BABIĆ i ZUPANIĆ, 1983; 1988; 1990; MRINJEK, 1993a; 1993b; 2008; LUKŠIĆ et al. 2003; MRINJEK et al., 2005; MRINJEK et al., 2007; MRINJEK i PENCINGER, 2008; PENCINGER i MRINJEK, 2010; MIKŠA et al., 2010; PENCINGER, 2012).

Austrougarski geolozi STACHE (1889) te SCHUBERT (1904) su prvi opisali i interpretirali litološke, stratigrafske i tektonske značajke te izradili prve geološke karte Prominskih naslaga sjeverozapadnog dalmatinskog zaleđa. STACHE (1889) je prvi upotrijebio pridjev *prominski* odnosno imenicu *Promina* prema planini Promini smještenoj sjeverno od Drniša na sjeveroistočnom rubu područja prekrivenog Prominskim naslagama, stoga se naslage na Promini uzimaju kao *locus typicus*.

Znatan doprinos poznavanju geologije Prominskih naslaga su dali autori Osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000 listova Obrovac (IVANOVIĆ et al., 1973); Knin (GRIMANI et al., 1975); Šibenik (MAMUŽIĆ, 1975) i Drniš (IVANOVIĆ et al., 1977). ŠIKIĆ (1969) je prvi paleogenske klastite sjeverne Dalmacije podijelio na tri serije: "Flišoliku", "Mješovitu" i na "Konglomerate".

U novije vrijeme su se autori BABIĆ i ZUPANIĆ (1983; 1988; 1990), MRINJEK (1993a; 1993b; 1994; 2008), MRINJEK et al. (2005; 2007), te MRINJEK i PENCINGER (2008) bavili sedimentološkom analizom Prominskih naslaga u svrhu interpretacije facijesa i taložnih procesa. U području kanjona Krke i Bribirskih Mostina te između Benkovca i Lišana autori MRINJEK (2008) te MRINJEK i PENCINGER (2008) opisali su izmjene plitkomorskih, obalnih, deltnih i fluvijalnih facijesa u starijim Prominskim naslagama.

Najnoviji radovi autora MRINJEK et al. (2010a; 2010b; 2011) Prominske naslage smatraju za taložine proksimalnog dijela predgorskog (*foreland*) bazena i interpretiraju se kao naslage „*wedge-top*“ ili „*piggy-back*“ bazena. Nakon postupnog produbljanja Dinarskog predgorskog bazena praćenog taloženjem foraminiferskih vapnenaca i prijelaznih lapora tijekom srednjeg eocena u proksimalnim dijelovima bazena započelo je taloženje Prominskih naslaga, a u distalnim dijelovima bazena taloženje fliških naslaga. Naslage formacije Benkovački fliš taložene su u početnoj fazi prije formiranja Prominskog „*piggy-back*“ bazena, te pripadaju distalnim naslagama predgorskog bazena. U sjeverozapadnoj Dalmaciji napredovanjem slijepih reversnih rasjeda tijekom mlađeg eocena predgorski bazen je podijeljen u dva potpuno ili djelomično izolirana bazena: sjeveroistočni prominski „*piggy-back*“ bazen i jugoistočno fliško korito (*foredeep*) međusobno odvojena „*pop-up*“ hrptom, tj. područjem Ravnih Kotara čija je blago borana površina (niz niskih brda i plitkih dolina) vjerojatno odraz slijepih reversnih rasjeda (MRINJEK et al., 2010a; 2010b; 2011). Razvoj slijepih reversnih rasjeda unutar samog Prominskog bazena rezultirao je stvaranjem više manjih, djelomice povezanih sub-bazena (MRINJEK et al., 2011).

Sedimentološkim i stratigrafskim značajkama Prominskih naslaga, sjeverozapadne Dalmacije, u svom doktorskom radu se bavio PENCINGER (2012) te znatno pridonio poznavanju Prominskih naslaga. U svom radu opisuje i interpretira ukupno sedam litostratigrafskih jedinica (neformalne jedinice pretpostavljenog ranga formacije), utvrđene u vanjskom dijelu Prominskog bazena. Formacije vanjskog dijela bazena su: Korlat, Gradina, Debelo brdo, Benkovački kamen, Otavac, Ostrovica i Bribir.

3.2. Neformalna litostratigrafska jedinica Benkovački kamen

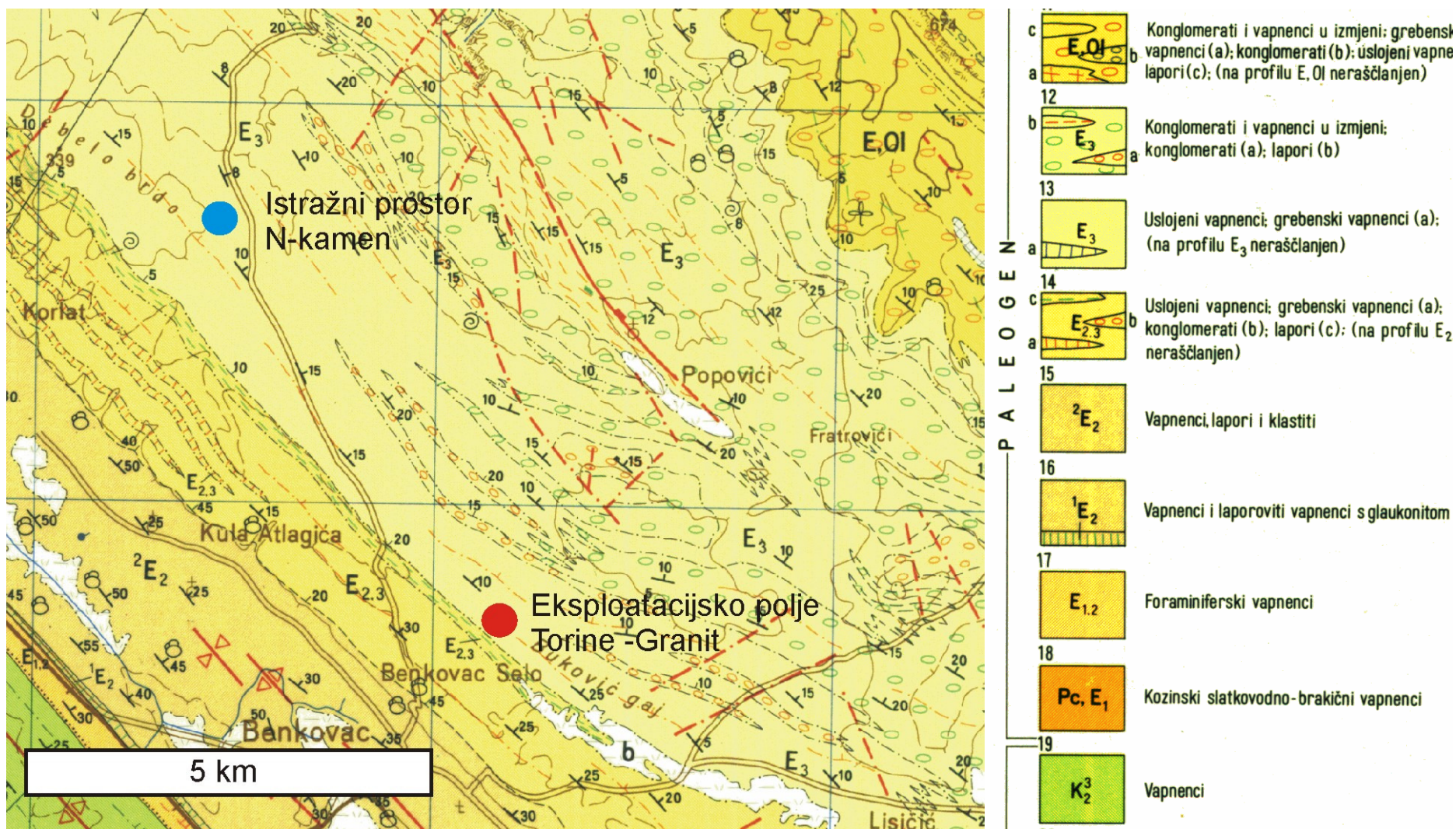
Neformalna litostratigrafska jedinica Benkovački kamen je oko 140 m debeo slijed naslaga pružanja sjeverozapad-jugoistok. Jedinica Benkovački kamen cijelom svojom dužinom kontinuirano prekriva jedinicu Debelo brdo. Prva pojava konglomerata na slojevima jedinice Benkovački kamen predstavlja početak jedinice Otavac (MRINJEK et al., 2005; MRINJEK i PENCINGER, 2008; PENCINGER i MRINJEK, 2010).

Prema Osnovnoj geološkoj karti (sl. 3.1) list Obrovac L 33-128 (IVANOVIĆ et al., 1973) i tumaču OGK (IVANOVIĆ et al., 1976) naslage u kojima se eksploatira *benkovački prirodni kamen* pripadaju mlađem eocenu (E₃). Na OGK listu jedinici Benkovački kamen odgovara donji dio biostratigrafske jedinice *Gornji eocen – Konglomerati i vapnenci u*

izmjeni; konglomerati i lapori koja je opisana kao slijed naslaga mikritnih vapnenaca s lećama lapora, proslajaka biokalkarenita i litokalkarenita. Pripadnost gornjem eocenu utvrđena je na temelju velikih bentoskih foraminifera (numulita i diskociklina) i malih pelagičnih globigerina (IVANOVIĆ et al., 1976).

Na temelju detaljne litostratigrafske analize i teksturnih karakteristika određeno je i opisano 6 facijesa i 3 subfacijesa kalkarenita *benkovačkoga kamena*, a sedmi facijes pripada madstonu (MRINJEK et al., 2005; MRINJEK i PENCINGER, 2008; PENCINGER, 2012). Slojevi karbonatnih pješčenjaka (kalkarenita) su pločasti i gotovo u pravilu odvojeni slojevima sitno-zrnatih sedimenata (kalksiltiti i kalklutiti), a rijetko mogu biti međusobno amalgamirani. Autori su odredili okoliš taloženja i taložni model jedinice. Zalihe *benkovačkoga kamena* nalaze se u zoni naslaga koje su se taložile u prijelaznoj marinskoj zoni između osnovice valova lijepa i olujna vremena (*offshore-transition zone*) s povremenim donosima materijala tijekom oluja. U tempestitnom slijedu krupno-zrnski slojevi karbonatnog pješčenjaka su taloženi za vrijeme oluja dok su sitno-zrnski slojevi madstona taloženi za razdoblje lijepog vremena. Kalkareniti su indikator „olujnih događaja“ različitih magnituda i načina disperzije pijeska u rasponu od oscilacijskog djelovanja valova do geostrofičkih struja s time da se većina tempestita može pripisati kombinaciji djelovanja navedenih faktora (MYROW i SOUTHARD, 1996). VLAHOVIĆ et al. (2012) u svom radu doraduju podjelu po facijesima te izdvajaju i interpretiraju 6 facijesa i 5 subfacijesa unutar krupno-zrnskih slojeva karbonatnog pješčenjaka. Sedmi facijes jedinice Benkovački kamen je facijes madstona odnosno kalklutita.

Prvu cjelovitu ihnološku analizu tragova fosila jedinice Benkovački kamen provode MIKŠA et al. (2010), te navode da je u jedinici očuvana iznimna zajednica ihnofosila u smislu svoje raznolikosti i učestalosti pojavljivanja. Nakon toga MIKŠA (2011) u svom doktorskom radu analizira i interpretira tragove fosila morskog dijela sjeverozapadnog područja Prominskog bazena i to unutar četiri neformalne litostratigrafske jedinice Korlat, Debelo brdo, Benkovački kamen i Otavac. Ukupno je istraženo i opisano 39 ihnorodova i 57 ihnovrsta. Na temelju detaljnih taksonomskih odredbi svih primjeraka i zona njihovih pojavljivanja definirano je trinaest karakterističnih zajednica tragova (ihnocenoza). Autor navodi da više od 80 % tragova pripada dubokomorskim tragovima fosila. Prema standardnoj klasifikaciji ihnofacijesa prema SEILACHER-u (1964; 1967) veliki dio dubokovodnih tragova pripada *Nereites* ihnofacijesu koji je čest u jedinicama Benkovački kamen i Debelo brdo zahvaljujući specifičnim uvjetima taloženja i načinu očuvanja tragova fosila.



Sl.3.1. Geološka karta područja Benkovca s legendom (prema OGK list Obrovac L 33-128, IVANOVIĆ et al., 1973).

Međutim MIKŠA (2011) međutim smatra da se prema sedimentološkim značajkama ove jedinice talože u okolišu raspona od plićeg odobalja pa čak do zone obalnog lica.

3.3. Geološke značajke ležišta *benkovačkoga prirodnoga kamena*

Spomenute plitkomorske karbonatne naslage tanko slojevitog vapnenca gornjeg eocena predstavljaju glavne potencijalne zalihe *benkovačkoga prirodnoga kamena* prosječne ukupne debljine jedinice oko 140 m. Glavna vizualna strukturno-teksturna značajka *benkovačkoga prirodnoga kamena* je izmjena jasno izraženih slojeva debljine od nekoliko centimetara do maksimalno 45 cm (sl. 3.2). Kamen se odlikuje vidljivom teksturnom anizotropijom u svojoj građi koja se očituje u vrlo jasnoj laminaciji unutar slojeva (sl. 3.3). Slojne plohe su oštre do grubo hrapave. Zbog oštih slojnih granica *benkovački se kamen* lagano cijepa na ploče ovisno o debljini slojeva. Blago nagnuti slojevi pod kutom od 12° padaju prema sjeveroistoku (50/12). U ležištima je znatno izražen sustav pukotina (sl. 3.4). Dominiraju sustavi pukotina subvertikalnog do vertikalnog nagiba, približno okomiti na slojevitost. Ovakav je međusobni položaj pukotina kao i slojevitosti vrlo povoljan za eksploataciju. Sustavi pukotina otvoreni su na površini i zapunjeni pedološkim talogom do dubine od 1,5 m, dalje u dubinu do približno 3 m pukotine su prazne, a u donjim dijelovima ispunjene su naknadno izlučenim kalcitom (PEDIĆ, 2012).

Specifičnost kamena je da su slojevi međusobno razdijeljeni slojnim plohama koje su ponekad zatvorene, ali većinom potpuno otvorene. Otvorene slojne plohe su diskontinuiteti koji predstavljaju sedimentacijsku granicu, sadrže ostatke gline i ne predstavljaju čvrstu vezu između dva sloja. Po takvim se slojnim plohama ploče lako odvajaju. Blagi nagib naslaga, brojni gotovo vertikalni i subvertikalni diskontinuiteti (pukotine) i tanki slojevi omogućavaju jednostavnu eksploataciju *benkovačkoga prirodnoga kamena*. Opći nagib terena je nešto blaži od nagiba slojeva te je slojevitost na površini terena teže vidljiva, ali je odlično vidljiva na starim otkopnim frontama kamenoloma.

Važnost ocjene strukturno-teksturnih značajki pri izračunavanju koeficijenta cjelovitosti i iskoristivosti *benkovačkoga pločastoga kamena* navode TOMAŠIĆ et al. (2013). Osim toga autori navode kako se, nakon eksploatacije, može povećati iskoristivost stijenske mase polijevanjem kamenih elemenata vodom jer se može olakšati kalanje kamena duž zatvorenih slojnih ploha. Kako bi se povećalo iskorištenje stijenske mase u ležištima učinjen je dodatni pokušaj odjeljivanja kamena duž zatvorenih slojnih ploha. Obavljeno je pokusno

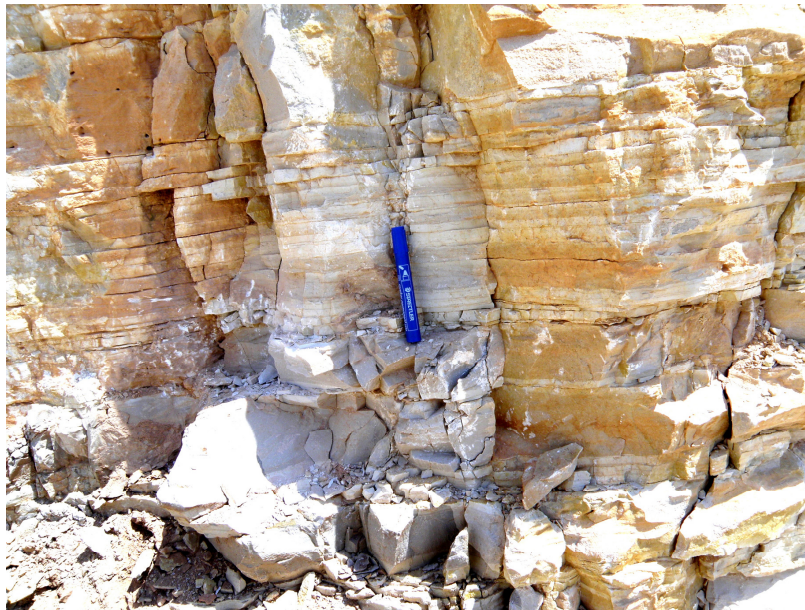
odjeljivanje kamena duž zatvorenih slojnih ploha upotrebom termičkih šokova za vrijeme ljetnih mjeseci. Kamen je 45 dana polijevan vodom nakon čega se na suncu očekivalo razdvajanje ponekog komada kamena duž prethodno slabije zatvorenih slojnih ploha. Po završetku ispitivanja, pet od 20 uzoraka, razdvojilo se duž slojnica (potencijalnih ploha razdvajanja) nakon blažeg udarca čekićem. Ostali uzorci se nisu mogli razdvojiti. Na temelju provedenih istraživanja autori smatraju da bi se u pojedinim ležištima ovim postupkom razdvojilo 25 % slijepljenih slojeva sa dubine manje od 3 m.



Sl.3.2. Prikaz raskopa u istražnom prostoru N-kamen - izmjena slojeva debljine od 1 do 45cm.



Sl.3.3. Uzorak *benkovačkoga prirodnoga kamena* s vidljivo naglašenom nehomogenošću u obliku izmjene svjetlijih i tamnijih slojeva/lamina različitog sastava bez otvorenih slojnih ploha.



Sl.3.4. Sustav pukotina približno okomit na slojevitost.

4. METODE ODREĐIVANJA SVOJSTAVA I POSTOJANOSTI BENKOVAČKOGA PRIRODNOGA KAMENA

4.1. Terenski rad

Obilazak terena i uzorkovanje je obavljeno na eksploatacijskom polju Torine-Granit udaljenom oko 3 km od centra Benkovca u smjeru sjeveroistoka, te na istražnom prostoru N-kamen udaljenom oko 10 km od centra grada u smjeru sjevera (sl. 2.2). Za vrijeme terenskog rada prikupljeni su uzorci strukturno-teksturno i petrografski različitih varijeteta kamena. Osobito se vodilo računa da se prikupe svježije odlomljeni uzorci zbog vjerodostojnosti rezultata ispitivanja svojstva i utvrđivanja postojanosti kamena.

4.2. Određivanje mineralno-petrografskih značajki i kemijskog sastava *benkovačkoga prirodnoga kamena*

4.2.1. Metoda polarizacijske mikroskopije

Uzorci za određivanje makroskopskih i mikroskopskih mineralno-petrografskih značajki pomoću mikroskopa uzeti su u eksploatacijskom polju Torine-Granit (sl. 2.2) iz naslaga debljine oko 10 m na svakih 35-40 cm. Pri radu korišten je petrografski mikroskop Leitz Laborlux 11 Pol u laboratoriju Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine RGNF-a. Petrografske analize su korištene za klasificiranje uzoraka prema odgovarajućem varijetetu odnosno litotipu. Također su korištene prilikom određivanja petrografskih značajki koje mogu utjecati na fizičko-mehanička svojstva i postojanost kamena. Na temelju strukturno-teksturnih značajki vapnenaca, odnosno primarnih i sekundarnih sastojaka, tj. zrna, karbonatnog mulja i kalcitnog cementa napravljena je klasifikacija uzoraka prema FOLKU (1962) odnosno po FLÜGELU (1982). Korištena je i klasifikacija vapnenaca prema DUNHAMU (1962), s nadopunama EMBRYJA i KLOVANA (1972).

4.2.2. Metoda elektronske mikroskopije

Uzorci su fotografirani skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM-6510 LV u laboratoriju INA d.d. Pripremljeno je pet uzoraka kamena prirodno odlomljene površine (0,5 cm²). Uzorci su u vakuumskoj stanici napareni zlatom. Mikroskopska obrada uzoraka je bila potrebna zbog utvrđivanja razlika između litotipova, njihove granice kao i svih

strukturno-petrografskih značajki naročito poroznosti i drugih bitnih obilježja koji utječu na fizičko-mehanička svojstva.

4.2.3. Metoda rendgenske difrakcije na prahu

Metodom rendgenske difrakcije (XRD) na prahu određen je kvalitativni i semikvantitativni mineralni sastav uzoraka *benkovačkoga prirodnoga kamena*. Difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem, CuK α zračenjem (U=40 kV, I=20 mA) u laboratoriju Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine RGNF-a. Snimljene su difrakcijske slike originalnih uzoraka te slike neotopljenih ostataka dobivenih otapanjem uzoraka u 5 %-tnoj octenoj kiselini. Navedenim otapanjem, oko 1 kg uzorka, odstranjeni su karbonati, a ujedno je povećan relativni udio neotopljenih minerala. Zbog preciznije identifikacije minerala glina, neotopljeni ostaci uzoraka tretirani su glicerinom, etilenglikolom i 2 sata žareni na 600 °C. Uzorci su dodatno 24 sata otapani u toploj 18 %-tnoj HCl. Difrakcijske slike su snimljene nakon svakog navedenog otapanja i tretmana.

4.2.4. Metoda emisijske i masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom

Kemijske analize su napravljene u Acme Analytical Laboratories Ltd. u Vancouveru (Kanada) pomoću emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-ES). Analiziran je sadržaj glavnih kemijskih elemenata u uzorcima dva litotipa nakon taljenja 0,2 g uzorka s litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanje taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Rezultati analize izraženi su u oksidima u obliku masenih postotaka (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃). Gubitak žarenjem (*loss on ignition* – *LOI*) dobiven je iz razlike mase prije i nakon žarenja na 1000 °C.

Masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) analizirani su elementi u tragovima i elementi rijetkih zemalja (REE) u istim uzorcima. Refraktorni elementi: Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zr su određeni nakon taljenja 0,2 g uzorka s litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanje taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Elementi Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Ag, As, Cd, Sb, Bi, Au, Hg, Tl i Se su određeni u ekstraktu 0,5 g uzorka otapanog zlatotopkom. Koncentracije svih REE osim

prometija (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) su dobivene analizom nakon taljenja 0,2 g uzorka s litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanje taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Sadržaj navedenih elemenata je izražen u mg/kg.

4.3. Određivanje fizičko-mehaničkih svojstava *benkovačkoga prirodnoga kamena*

Fizičko-mehanička svojstva su ispitivana prema novim europskim normama koje je prihvatio Tehnički odbor za prirodni kamen TO 196, koji djeluje pri Hrvatskom zavodu za norme. U normama su točno definirani oblik, dimenzije i minimalni broj uzoraka potrebnih za ispitivanje. Također je opisana potrebna oprema, te koraci pri postupku ispitivanja i način prikazivanja dobivenih rezultata. U tijeku ispitivanja obavljene su neke izmjene koje su posebno opisane u odnosu na propisani postupak.

Piljenje uzoraka, određivanje fizičko-mehaničkih svojstava i postojanosti na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene obavljene su u Cestograđevnom laboratoriju IGH-a d.d.

Uzorci pogodni za određivanje svojstava i postojanosti su odabrani na temelju rezultata makroskopskih i mikroskopskih istraživanja. Izdvojena su tri vizualno različita litotipa s obzirom na sastav, ali i obzirom na makroskopski vidljive razlike kada se kamen sastoji od izmjene nedjeljivih lamina/slojeva različitih po sastavu koje se međusobno izmjenjuju te na taj način čine treći litotip. Pri odabiru trećeg litotipa pazilo se da lamine različitog sastava koje se izmjenjuju budu podjednake debljine. Zbog određivanja i usporedbe rezultata svojstva i postojanosti, iz kamenih ploča su zasebno piljeni uzorci tri vizualno različita litotipa *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

S obzirom da se *benkovački prirodni kamen* eksploatira u obliku tankih ploča debljine nekoliko centimetara piljenje uzoraka odgovarajućih dimenzija propisanih u normama nije moguće potpuno zadovoljiti. Stoga su izrađeni uzorci za ispitivanje fizičko-mehaničkih svojstava manjih dimenzija od propisanih u normama. Navedene smanjene dimenzije uzoraka, pretpostavlja se, neće značajno utjecati na rezultate ispitivanja. Manja odstupanja su moguća, ali ona nisu utjecala na ispitivanja. Za ispitivanje pojedinih svojstava uzet je veći broj uzoraka od minimalnog potrebnog broja uzoraka prema pojedinim normama. Dobiveni rezultati su statistički obrađeni.

4.3.1. Određivanje boje uzoraka

Prilikom određivanja boje uzoraka koristio se Munsell-ov atlas boja za stijene (*Munsell color chart - The rock color chart*). Boja uzoraka se uspoređuje s bojom kartice u atlasu boja. Boja uzoraka se određivala prije i nakon ciklusa određivanja postojanosti na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene.

4.3.2. Određivanje gustoće, prostorne mase, ukupne i otvorene poroznosti

Poroznost, prostorna masa i gustoća su određene na 30 različitih uzoraka oblika kocke stranice 4 cm. Prema normi HRN EN 1936 pri određivanju prostorne mase (ρ_b) i otvorene (relativne) poroznosti (p_o) uzorci se podvrgavaju upijanju vode i vaganju pod vodom. Uzorci se prvo važu u suhom stanju (m_d), a potom se postupno saturiraju vodom te se mjeri masa vodom zasićenih uzoraka (m_s) i masa uzoraka pod vodom (m_h).

Gustoća (ρ_r) i ukupna (apsolutna) poroznost (p) se određuju na usitnjenim uzorcima metodom piknometra. Uzorci mase (m_e) od približno 25 g se usitne do veličine čestica od 0,063 mm. Prvo je vagan piknometar napunjen destiliranom vodom do vrha (m_2). Nakon toga je u piknometar dodan uzorak te je ponovno vagan (m_1). Da se dobije što točniji podatak o gustoći na svakom uzorku su napravljena tri mjerenja metodom piknometra (sl. 4.1).

Prostorna masa (g/cm^3) je omjer mase suhog uzorka i volumena uzorka s porama, a izražava se jednadžbom:

$$\rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} * \rho_{rh} \quad (4-1)$$

Gustoća (g/cm^3) izražena je omjerom mase smrvljenog i osušenog uzorka m_e s volumenom tekućine istisnute masom m_e , pomoću jednadžbe:

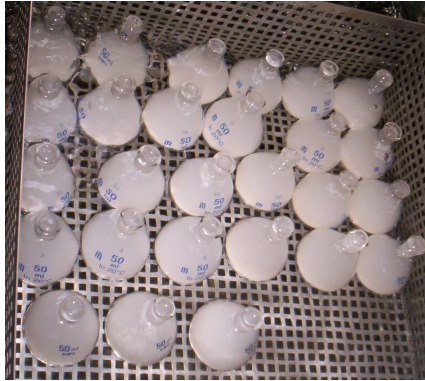
$$\rho_r = \frac{m_e}{m_2 + m_e - m_1} * \rho_{rh} \quad (4-2)$$

Otvorena poroznost (%) se izražava odnosom volumena pora koje su ispunjene vodom pri atmosferskom tlaku prema ukupnom volumenu s porama, a izražena je jednadžbom:

$$p_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} * 100 \quad (4-3)$$

Ukupna poroznost (%) se izražava kao omjer volumena pora i volumena uzorka s porama:

$$p = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_r}\right) * 100 \quad (4-4)$$



Sl.4.1. Uzorci u piknometrima.

4.3.3. Određivanje upijanja vode pri atmosferskom tlaku (klasični postupak)

Upijanje vode je određeno na 30 uzoraka oblika kocke stranice 4 cm (sl. 4.2). Prema normi HRN EN 13755 suhi uzorci se postupno potapaju u vodu do potpunog zasićenja (saturacije). Nakon 9 dana uzorci su bili saturirani vodom. Prema vrijednostima upijanja vode napravljena je kategorizacija uzoraka (tablica 4.1). Upijanje ili absorpcija (A_b) vode pri atmosferskom tlaku u mas. % se izražava jednadžbom:

$$A_b = \frac{m_s - m_d}{m_d} * 100 \quad (4-5)$$

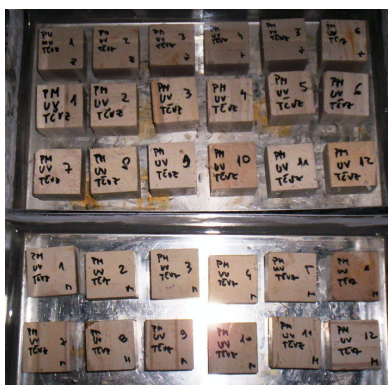
m_d - masa suhog uzorka (g)

m_s - masa vodom zasićenog uzorka (g)

A_b - upijanje ili absorpcija vode pri atmosferskom tlaku (mas. %)

Tablica.4.1. Kategorizacija kamena prema upijanju vode (BILBIJA, 1984).

Kategorija	Upijanje vode (mas.%)
vrlo malo	ispod 0,5
malo	0,5-1,0
umjereno	1,0-2,5
osjetno	2,5-5,0
veliko	5,0-15,0
vrlo veliko	15,0-30,0
iznimno veliko	iznad 30,0



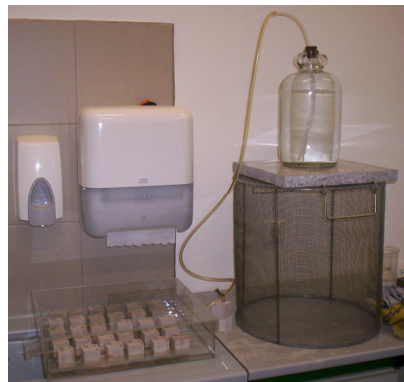
Sl.4.2. Uzorci za vrijeme ispitivanja upijanja vode.

4.3.4. Određivanje kapilarnog upijanja vode

Ispitivanje je određeno na 30 uzoraka oblika kocke stranica 4 cm. Temeljni princip metode prema normi HRN EN 1925 je da se nakon sušenja jedna osnovica uzoraka potopi u vodu do dubine od (3 ± 1) mm. Voda se u kapilarama uzorka izdiže suprotno sili gravitacije. Održavala se stalna razina vode u posudi s uzorcima (sl. 4.3). Mjerilo se povećanje mase uzoraka nakon određenih vremenskih intervala kapilarnog upijanja vode. Povećanje mase uzoraka izražava se kao funkcija vremena. Prvo se mjeri masa uzoraka u kraćim, a zatim u sve dužim vremenskim intervalima. Promjena mase upijene vode uzoraka mjerena je u vremenskim intervalima t_i : 1, 5, 10, 15, 30, 60, 180, 480, 1440, 2880, 4320, 8640 i 10080 minuta. Rezultati količine kapilarnog upijanja vode se izražavaju kao masa kapilarno upijene vode u gramima podijeljena s površinom potopljene stranice uzorka izraženom u metrima

kvadratnim (g/m^2) u odnosu na vrijeme potrebno za upijanje vode izraženo kao kvadratni korijen vremena u $\text{s}^{0,5}$ odnosno u minutama. Kod ispitivanja kapilarnog upijanja vode korištene su preporuke da se rezultati kapilarnog upijanja prikažu u minutama, a ne kao kvadratni korijen vremena u sekundama ($\text{s}^{0,5}$). Izražavanje vremena u minutama je bolji i lakši način pri interpretaciji dobivenih rezultata kapilarnog upijanja vode (TOMAŠIĆ et al., 2011).

Uzorci pokazuju slojevitost i laminaciju te su podvrgavani kapilarnom upijanju vode paralelno i okomito u odnosu na njih. Prema tome određena je anizotropija kapilarnog upijanja vode odnosno koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja vode. U normi HRN EN 1925 je navedeno da metoda nije pogodna za ispitivanje varijeteta kamena kojima je otvorena poroznost manja od 1 %. Prema normi, testiranje u trajanju od 1 dan je dovoljno za varijetete koji potencijalno mogu imati veliko upijanje vode. Kod varijeteta koji imaju malo upijanje vode uranjanje u vodu traje do 3 dana. Ispitivani uzorci su podvrgnuti kapilarnom upijanju vode tijekom 7 dana jer je procijenjeno da su tri dana prekratko razdoblje za ispitivanje.



Sl.4.3. Ispitivanje kapilarnog upijanja vode.

4.3.5. Određivanje sušenja kapilarno zasićenih uzoraka nenormiranom metodom

Osim zasićenja kamenih uzoraka vodom mjereno je vrijeme i smanjenje mase upijene vode prilikom sušenja. Ispitna metoda nije normirana. Trideset uzoraka je nakon kapilarnog upijanja sušeno na zraku pri temperaturi sobe od $24,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorci su bili potpuno slobodni da se sa svih strana suše. Mjerena je promjena mase u sljedećim vremenskim intervalima: 180, 480, 1440, 2880, 4320 i 10080 minuta (7 dana). Na taj način se može saznati koliko je potrebno vremena da se kapilarno zasićeni uzorci osuše na zraku pri normalnim atmosferskim

uvjetima. Na kraju je izračunat stupanj zasićenja vodom (mas. %) uzoraka nakon 7 dana (KOVACS, 2009).

Opisani postupak sušenja uzoraka nije normiran stoga se preporuča da se uvede u laboratorijsku praksu prilikom određivanja kapilarnog upijanja vode. Također nakon upijanja vode pri atmosferskom tlaku uzorci bi se mogli podvrgnuti procesu sušenja s time da bi se moglo mjeriti vrijeme sušenja uzoraka samo kroz jednu ili dvije strane. Na taj način bi se simulirali uvjeti pri kojima se ugrađeni kamen može sušiti samo kroz jednu ili dvije strane, te bi se dobio podatak o masi vode zadržanoj u porama nakon upijanja.

4.3.6. Određivanje jednoosne tlačne čvrstoće

Ispitivanje jednoosne tlačne čvrstoće se provodi pomoću hidrauličke preše (sl. 4.4) na 30 uzoraka oblika kocke stranica 4 cm. Prema normi HRN EN 1926 na uzorke se primjenjuje jednoliko opterećenje po cijeloj površini, a prirast sile je bio 1 MPa/s sve do sloma materijala. Prema veličini jednoosne tlačne čvrstoće stijene se razvrstavaju u različite kategorije (tablica 4.2). Jednoosna tlačna čvrstoća uzorka je odnos sile sloma i površine presjeka uzorka, a izražava se jednadžbom:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4-6)$$

F - sila sloma (N)

A - površina presjeka uzorka (mm²)

σ - jednoosna tlačna čvrstoća uzorka (MPa)

Jednoosna tlačna čvrstoća je određivana na suhim, vodom zasićenim, te uzorcima koji su tretirani tijekom kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene. Pritom je izračunat koeficijent razmekšavanja odnosno omjer tlačne čvrstoće uzoraka u vodom zasićenom stanju i tlačne čvrstoće suhих uzoraka prema formuli (TOMAŠIĆ, 2006):

$$K_r = \frac{\sigma_{pw}}{\sigma_p} \quad (4-7)$$

K_r - koeficijent razmekšavanja (-)

σ_{pw} – čvrstoća u vodom zasićenom stanju (MPa)

σ_p – čvrstoća u suhom stanju (MPa).



Sl.4.4. Hidraulička preša za ispitivanje tlačne čvrstoće kamena.

Tablica 4.2. Kategorizacija prirodnoga kamena prema tlačnoj čvrstoći (CRNKOVIĆ i ŠARIĆ, 2003).

Kategorija	Tlačna čvrstoća (MPa)
vrlo niska	ispod 40,0
niska	40,0-80,0
srednje visoka	80,0-180,0
visoka	180,0-280,0
vrlo visoka	iznad 280,0

Prema formuli 4-7 izračunati su koeficijenti čvrstoće nakon kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene, odnosno omjer tlačne čvrstoće nakon kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene i tlačne čvrstoće suhih uzoraka. S obzirom na izraženu slojevitost i laminaciju uzorci *benkovačkoga prirodnoga kamena* su orijentirani u dva različita položaja, kada sila djeluje okomito i paralelno na ravnine teksturne anizotropije odnosno slojevitosti i laminacije (sl. 4.5). Temeljem toga izračunat je indeks anizotropije tlačne čvrstoće pomoću modificiranih formula prema PRIKRYL (2001):

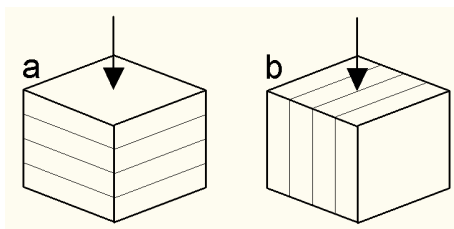
$$R_a = \frac{\sigma_{par}}{\sigma_{ok}} \quad (4-8)$$

$$R_a = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} \quad (4-9)$$

R_a - indeks anizotropije jednoosne tlačne čvrstoće (-)

σ_{par} - vrijednost tlačne čvrstoće paralelno s laminacijom (MPa)

σ_{ok} - vrijednost tlačne čvrstoće okomita na laminaciju (MPa).



Sl.4.5. Određivanje tlačne čvrstoće a) kada sila djeluje okomito i b) paralelno s laminacijom.

4.3.7. Određivanje čvrstoće prirodnoga kamena na savijanje koncentriranom silom

Ovom metodom, prema normi HRN EN 12372, je ispitivana otpornost na savijanje nakon djelovanja silom okomito na os tijela oslonjenog na dva nepomična oslonca. Uređaj za opterećenje sastoji se od dva donja potporna valjka ili oslonca i jednog valjka koji se centrirana na sredinu gornje površine uzorka. Opterećenje je postepeno povećavano brzinom od 0,25 MPa/s sve do sloma uzorka. S obzirom na slojevitost i laminaciju, ispitivanje otpornosti na savijanje uzoraka je potrebno obaviti u tri različita položaja (sl. 4.6). Ispitivanje je provedeno na ukupno 50 uzoraka dimenzije 4 x 4 x 16 (cm). Čvrstoća prirodnoga kamena na savijanje koncentriranom silom izračunata je prema formuli:

$$R_{tf} = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (4-10)$$

R_{tf} - čvrstoća na savijanje (MPa)

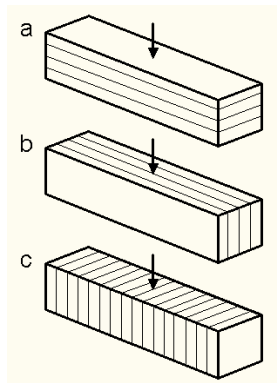
F - sila sloma (N)

l - razmak između oslonaca (mm)

b - širina uzorka (mm)

h - debljina uzorka (mm)

Čvrstoća je određivana samo na suhim uzorcima zbog nemogućnosti uzorkovanja većeg broja uzoraka, te piljenja dovoljnog broja uzoraka na odgovarajuće dimenzije propisane normom. S obzirom na izraženu slojevitost i laminaciju uzorci *benkovačkoga prirodnoga kamena* pri ispitivanju čvrstoće na savijanje orijentirani su u dva različita položaja: kada sila djeluje okomito (položaj a) i paralelno (položaj b) na ravnine teksturne anizotropije odnosno laminacije (sl. 4.6). Zbog male debljine ploča *benkovačkoga prirodnoga kamena* nije bilo moguće dobiti uzorak za ispitivanje ispiljen u položaju c (sl. 4.6).



Sl.4.6. Prikaz potrebne orijentacije uzoraka kamena s obzirom na položaj laminacije pri ispitivanju otpornosti na savijanje.

4.3.8. Određivanje brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke

Brzina prolaza ultrazvučnih valova (UZV) mjerena je na suhim i vodom zasićenim uzorcima oblika kocke stranice 4 cm. Preporuka prema normi HRN EN 14579 je da se određuje brzina prolaza ultrazvuka kroz kamen na najmanje 6 uzoraka dimenzija 30 x 7,5 x 5 cm. U normi je navedeno da prema potrebi uzorci mogu biti i drugih dimenzija. Brzina prolaza ultrazvuka mjerena je standardnim uređajem Pundit 6 (sl. 4.7 a). Dvije sonde (jedna šalje, a druga prima signal) se moraju priljubiti na uzorak. Mjerio se direktni prijenos longitudinalnih valova (P valova), jer su sonde bile postavljene jedna nasuprot drugoj na

vanjskim paralelnim stranama uzoraka. Radi boljeg prijanjanja sonde, površine uzoraka su premazane glicerinom. Brzina prolaza ultrazvuka kroz kamen se izračunala prema formuli:

$$V = \frac{L}{T} \quad (4-11)$$

L - dužina uzorka (mm)

T – vrijeme prolaza ultrazvučnog vala (μ s)

V - brzina prolaza ultrazvučnog vala (m/s).

Uzorci kamena na kojima se određivala postojanost na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene nakon određenog broja ciklusa su podvrgnuti određivanju brzine prolaza ultrazvučnih valova. Za svaki uzorak mjerena su dva prolazna vremena da se dobije što točniji podatak o prolazu UZV-a. Zbog određivanja koeficijenta teksturne anizotropije mjerena je brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke u tri različita smjera X, Y i Z (sl. 4.7 b). Smjer Z bio je okomit na ravnine laminacije. S obzirom da su smjerovi X i Y paralelni laminaciji izračunata je njihova srednja vrijednosti. Nakon toga je izračunat koeficijent anizotropije uzoraka na temelju brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke paralelno i okomito na ravnine teksturne anizotropije prema formulama (BUJ i GISBERT, 2007; FORT et al., 2002; 2008):

$$K_a = \frac{V_{pa} - V_{ok}}{V_{ok}} * 100 \quad (4-12)$$

$$K_a = \frac{V_{max} - V_{min}}{V_{mean}} * 100 \quad (4-13)$$

K_a – koeficijent anizotropije uzoraka (%)

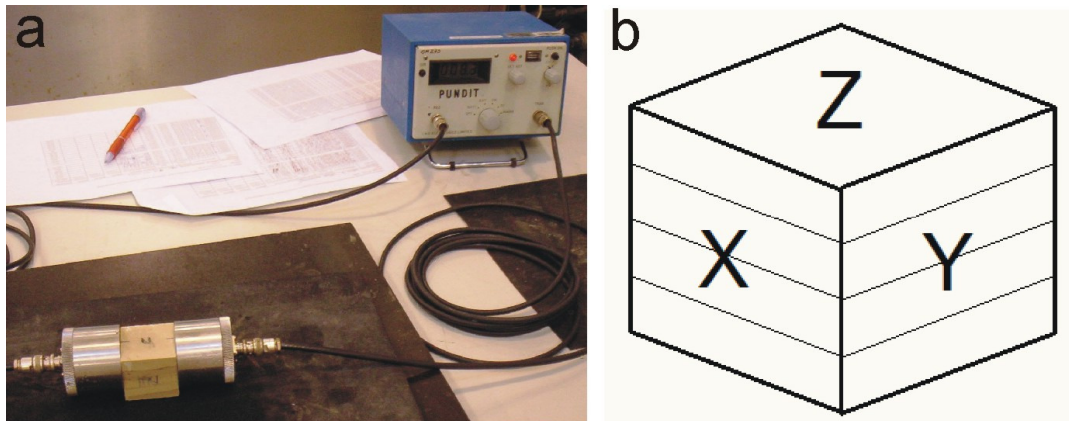
V_{pa} – brzina usmjerena paralelno laminaciji (m/s)

V_{ok} – brzina usmjerena okomito na laminaciju (m/s)

V_{max} – maksimalna brzina (m/s)

V_{min} – minimalna brzina (m/s)

V_{mean} – srednja brzina (m/s)



Sl.4.7. Mjerenje brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke a) aparatura i b) smjerovi X, Y i Z.

4.3.9. Određivanje otpornosti na habanje

Otpornost na habanje se određuje metodom koju je razradio Böhme. Ispitivanje je provedeno prema normi HRN EN 14157 na ukupno 12 uzoraka s dužinom stranica 7,07 cm i površine 50 cm². Uzorci kamena učvršćeni su povrh rotirajuće brusne čelične ploče (sl. 4.8). Na putanji uzorka svakih 22 okretaja mijenjan je abrazivni prah od elektrokorunda ili karborunduma. Ukupni broj okretaja ploče bio je 440. Nakon svakih 110 okretaja ploče uzorak je okretan oko svoje vertikalne osi kako bi se zanemario utjecaj teksturne anizotropije. Rezultat ispitivanja se izražava kao volumni gubitak u cm³/50 cm². Na uzorcima je provedeno ispitivanje u suhim i mokrim uvjetima. Prema tablici 4.3 se kategorizira kamen prema otpornosti na habanje prema Böhmeu. Prije i poslije ispitivanja izmjerena je masa uzoraka, te je izračunat volumni gubitak prema formuli:

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho_b * A} * 50 \quad (4-14)$$

Δm – promjena mase nakon ispitivanja (g)

ρ_b – prostorna masa uzorka (g/cm³)

A – površina uzorka (cm²)

ΔV – volumni gubitak uzorka nakon ispitivanja (cm³/50cm²).



Sl.4.8. Određivanje otpornosti na habanje metodom prema Böhmeu.

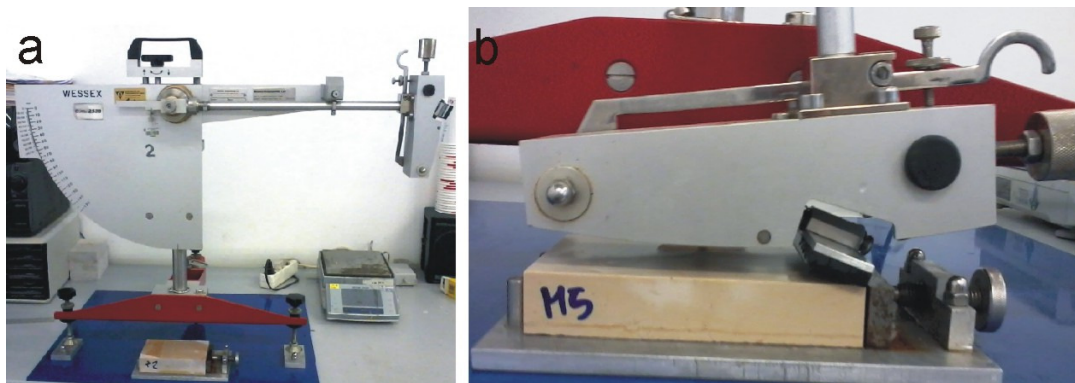
Tablica 4.3. Kategorizacija kamena prema otpornosti na habanje metodom po Böhmeu (CRNKOVIĆ i ŠARIĆ, 2003).

Kategorija	Otpornost na habanje ($\text{cm}^3/50\text{cm}^2$)
izrazito tvrd	ispod 5
vrlo tvrd	5-10
tvrd	10-20
umjereno tvrd	20-30
mekan	30-40
Izrazito mekan	iznad 40

4.3.10. Određivanje otpornosti na klizanje klatnom

Otpornost na klizanje klatnom, prema normi HRN EN 14232, je provedeno na 12 uzoraka ispitne površine 117 cm^2 . Prije ispitivanja površina uzoraka se izbrusi. Nakon otpuštanja klatna mjeri se sila trenja između klizača i ispitne površine kamena. Na kraju klatna pričvršćen je gumeni klizač točno propisanih karakteristika. Klatno se postavi u početni položaj (sl. 4.9 a). Nakon otpuštanja klatna, klizač dolazi u kontakt s uzorkom kamena (sl. 4.9 b). Nakon trenja s kamenom i gumenim klizačem, klatno nastavlja kretanje te se zaustavlja u određenom položaju. U tom položaju mjerena je i očitana odgovarajuća vrijednost na mjernoj skali koja se naziva SRV - *Slip Resistance Value* odnosno vjerojatnost klizanja (MVK – mjerena vrijednost klatnom). Postupak se ponavlja na istom uzorku koji se okreće za 180° oko svoje vertikalne osi, te se računa njegova srednja vrijednost SRV-a. Očitana vrijednost SRV je

poslije uspoređivana s vrijednostima u tablici 4.4. Na osnovi SRV vrijednosti procijenjena je vjerojatnost trenja klizanja za ispitivanu kamenu podnu oblogu (UK Slip Resistance Group, 2005 iz MIJOVIĆ et al., 2008). Odrađeno je ispitivanje u suhim i mokrim uvjetima na istim uzorcima. Uzorci su nakon ispitivanja u suhim uvjetima dva sata bili potopljeni u vodu. Prije ispitivanja u mokrim uvjetima gumeni klizač i mokri uzorci su dodatno bili poprskani s vodom.



Sl.4.9. Određivanje otpornosti na klizanje klatnom a) klatno u početnom položaju i b) kontakt klizača s kamenom.

Tablica 4.4. Vjerojatnosti klizanja dobivene ispitivanjem pomoću klatna (MIJOVIĆ et al., 2008).

Vjerojatnost klizanja	SRV (-)
velika	0-24
srednja	25-35
mala	≥ 36

4.4. Određivanje postojanosti benkovačkoga prirodnoga kamena

4.4.1. Određivanje postojanosti kamena na kristalizaciju Na_2SO_4

U normi HRN EN 12370 je propisano ispitivanje postojanosti prirodnoga kamena na kristalizaciju natrijevog sulfata u porama. Određivanje je provedeno tijekom 15 ciklusa na 30 uzoraka oblika kocke stranice 4 cm. Uzorci su potopljeni u posudi s 14 %-tnom zasićenom otopinom natrijevog sulfata dekahidrata ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$). Nakon 2 sata potapanja, uzorci

su osušeni u sušioniku na temperaturi od 105 ± 5 °C u trajanju od 10 do 15 sati. Da se spriječi nagla kristalizacija soli na površini kamena i blokiranje daljnjeg procesa, u hladni sušionik se dodaje posuda s vodom. U sušioniku su uzorci držani 16 sati, te su zatim 2 sata hlađeni na sobnoj temperaturi. Potapanje, sušenje i hlađenje uzoraka čine jedan ciklus. Za ocjenu otpornosti kamena na kristalizaciju soli propisano je 15 ciklusa. Nakon posljednjeg ciklusa uzorci se ispiru u tekućoj vodi, suše se i mjeri im se masa (M_f). Na kraju se izračuna promjena mase uzorka u odnosu na početnu masu. Nakon 15-tog ciklusa uzorak može smanjiti ili povećati masu. Smanjenje (ili povećanje) mase uzorka posljedica je kristalizacije soli u porama kamena. Masa uzorka može biti povećana zbog soli koja je iskristalizirala u uzorku. Smatra se da uzorak nije postojan na kristalizaciju soli ako se na njemu pojave pukotine ili prsline. Uzorak se može raspasti do te mjere da izgubi više od 10 % od svoje početne mase. Tijekom laboratorijskog ispitivanja otpornosti na kristalizaciju soli dolazi do promjene mase uzorka u odnosu na početnu. Promjena mase ΔM (povećanje ili smanjenje mase) izračunata je prema formuli:

$$\Delta M = \frac{M_f - M_d}{M_d} \cdot 100 \quad (4-15)$$

M_f - masa osušenog uzorka nakon 15-tog ciklusa ispitivanja (g),

M_d - masa osušenog uzorka prije ispitivanja (g),

ΔM - razlika mase prije i poslije ispitivanja (mas. %).

Jedan ciklus kristalizacije soli se sastoji od potapanja uzoraka u zasićenoj otopini u trajanju od 4 sata. Nakon toga se uzorci suše 17 h na temperaturi od 110 °C i 3 h hlade na sobnoj temperaturi. Nakon svakog ciklusa mjerena je masa uzoraka, a nakon svakog drugog ciklusa mjerena je brzina prolaza ultrazvučnih valova.

4.4.2. Određivanje postojanosti kamena na smrzavanje

Ispitivanje postojanosti na smrzavanje, prema normi HRN EN 12371, provedeno je na 30 uzoraka tijekom 55 ciklusa. Ispitivanje je obavljeno na uzorcima oblika kocke stranice 4 cm. Jedan ciklus trajao je ukupno 6 sati. Vodom zasićeni uzorci su podvrgnuti 4 h smrzavanju u zamrzivaču (sl. 4.10) na temperaturi od -20 °C i 2 h odmrzavanju na +20 °C. Nakon

završenih 55 ciklusa smrzavanja i odmrzavanja uzorci su sušeni do stalne mase i vagani, te je vizualno ocjenjena moguća promjena njihovog izgleda. Postupak ispitivanja se može nastaviti do potpunog razaranja uzoraka kamena. Mjerenjem volumena uzoraka s porama moguće je odrediti gubitak materijala tijekom ispitivanja. Poslije svakog 4. ciklusa mjerena je promjena volumena uzorka s porama, a nakon svakog 8. ciklusa mjerena je promjena brzine prolaza ultrazvučnih valova. Za svaki uzorak poslije potapanja u vodu se mjeri:

M_{h0} - masa uzorka pod vodom (g),

M_{s0} - masa vodom zasićenog uzorka (g).

Mjerenja se ponavljaju nakon n ciklusa:

M_{hn} - masa uzorka pod vodom nakon n ciklusa (g),

M_{sn} - masa vodom zasićenog uzorka nakon n ciklusa (g),

Volumen uzorka s porama (V_{b0}) računa se prema formuli:

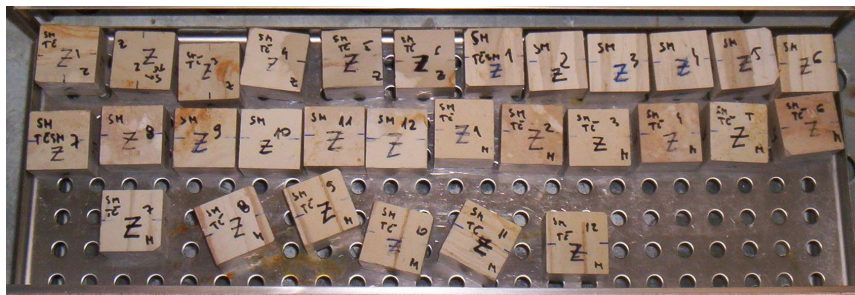
$$V_{b0} = (M_{s0} - M_{h0}) \quad (4-16)$$

A nakon n ciklusa prema formuli:

$$V_{bn} = (M_{sn} - M_{hn}) \quad (4-17)$$

Promjena volumena uzorka s porama nakon n ciklusa (ΔV_b) se može izraziti u postocima prema formuli:

$$\Delta V_b = (V_{b0} - V_{bn}) \times 100 / V_{b0} \quad (4-18)$$



Sl.4.10. Uzorci u zamrzivaču.

4.4.3. Određivanje postojanosti kamena na toplinske promjene

Ispitivanje postojanosti kamena na toplinske promjene provedeno je na 27 uzoraka oblika kocke stranice 4 cm tijekom 20 ciklusa. Korištena je norma HRN EN 14066. Nakon svakog petog ciklusa mjerena je promjena brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke. Uzorci su podvrgavani promjenama temperature u skladu sa slijedećim redoslijedom: 18 h su sušeni na temperaturi od 105 °C, zatim su 6 h potapani u destiliranoj vodi temperature 20 °C prije uranjanja uzoraka. Poslije 20-tog ciklusa uzorci su sušeni do stalne mase (m_f). Nakon svakog ciklusa uzorci se vizualno pregledavaju i uspoređuju s referentnim uzorkom. Opisuju se znakovi pucanja, bubrenja, oksidacije, promjene boje, pojave mrlja itd.

Izračunata je promjena mase uzoraka prema formuli 4-19:

$$\Delta m = \frac{m_f - m_o}{m_o} \times 100 \quad (4-19)$$

m_o - masa suhog uzorka prije testa (g),

m_f - masa suhog uzorka poslije testa (g),

Δm - promjena mase uzorka (mas.%).

4.5. Grafička i statistička obrada dobivenih rezultata

Osnovni grafikoni su izrađeni pomoću programskog paketa Microsoft Excel 2010. Za statističku obradu rezultata korišten je program StatSoft, Inc. (2007) STATISTICA (data analysis software system, version 8.0. www.statsoft.com). Varijabilnosti između serija uzoraka su prikazane grafički pomoću aplikacija *Box-Whiskes* iz paketa STATISTICA u kojima su prikazani medijan, grupiranje vrijednosti od 25-75 % i raspon svih vrijednosti. Program STATISTICA je također upotrebljen za testiranje razlike između dvije skupine podataka pomoću Student t-testa. Student t-test spada u parametrijsku statistiku te je prethodno za svaku skupinu utvrđeno da li je raspodjela normalna. Statistički značajna razlika između dvije skupine uzoraka je uz uvjet da je p manji od 5 % ($p < 0.05$). Vrijednost p je razina značajnosti (signifikantnosti) pri statističkoj obradi, dok je df stupanj slobode (*degree of freedom*) odnosno broj varijabli (uzoraka) koji se ispituje umanjen za 2.

Korištena je korelacija kao statistički postupak za izračunavanje povezanosti dviju varijabli. Vrijednost korelacije brojčano se iskazuje koeficijentom korelacije r , najčešće Pearsonovim ili Spearmanovim, dok se značajnost koeficijenta iskazuje vrijednošću p . Koeficijent korelacije pokazuje u kojoj su mjeri promjene vrijednosti jedne varijable povezane s promjenama vrijednosti druge varijable. Pearsonov koeficijent korelacije koristi se za varijable (vrijednosti) koje su u linearnom odnosu. Za usporedbu rezultata više uzastopnih mjerenja procesa kao što su ciklusi postojanosti na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene korišten je Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) uz nivo značajnosti 5 %.

5. REZULTATI ISPITIVANJA SVOJSTAVA BENKOVAČKOGA PRIRODNOGA KAMENA

Na prikupljenim uzorcima *benkovačkoga prirodnoga kamena* određena su mineralno-petrografska, fizičko-mehanička i tehničko-tehnološka svojstva, kemijski sastav te postojanost na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene na način koji je detaljno opisan u poglavlju 4.

5.1. Mineralno-petrografska svojstva

Na otvorenim otkopnim frontama u ležištima *benkovačkoga prirodnoga kamena* N-kamen i Torine-Granit (sl. 2.2) promatrana su osnovna makroskopska svojstva stijena. Glavna strukturno-teksturna značajka *benkovačkoga prirodnoga kamena* je jasno vidljiva izmjena slojeva debljina od 1 do maksimalno 45 cm. Istovremeno slojevi mogu biti i laminirani tj. sastoje se od tanjih petrološki različitih lamina milimetarskih dimenzija. Izmjena je uočljiva na osnovi različitog sastava pojedinih slojeva/lamina što se može prepoznati kao različito obojenje pojedinih jedinica. U ležištu je osobito jako izraženo prisustvo otvorenih slojnih ploha duž kojih se pojedini slojevi jasno odjeljuju. Takve su slojne plohe oštre, ravne do grubo hrapave te predstavljaju diskontinuitete značajne pri eksploataciji jer se duž njih kamen lagano odvaja u tanje ploče. Dio kontakata među slojevima predstavlja samo jasno uočljivu litološku promjenu (slojnu granicu), međutim bez prisutnosti jasno izraženih otvaranja slojnih ploha (sl. 5.1).

Kao važno makroskopsko svojstvo uočen je i prijelaz slojnih granica u otvorene slojne plohe, odnosno mjestimično mehaničko otvaranje samo na dijelu kontakta među istim slojevima (sl. 5.2). Na otvorenim donjim slojnim površinama mogu biti prisute erozijske teksture kao što su: erozijski žljebovi, tragovi zadiranja, tragovi vučenja, otkakivanja, otiranja (MRINJEK et al., 2005; MIKŠA, 2011)

U pojedinim slojevima uočena je interna paralelna i kosa laminacija (sl. 5.1). Setovi lamina su debljine do 1 cm. Kosa laminacija s nagibom lamina u istom smjeru ukazuje djelomično na strujno porijeklo, dok gnjezdasto savijene lamine u vrhovima riplova sugeriraju valni utjecaj. Također je prisutna i humčasta kosa laminacija.



Sl.5.1. Slojne granice (strelica) i otvorene slojne plohe (dvije strelice) u ležištu N-kamen. U presjeku je vidljiva paralelna (crvene strelice) i kosa laminacija strujnih riplova (plave strelice).



Sl.5.2. Slojne granice (strelica) prelaze u otvorene slojne plohe (dvije strelice).

Jedna od naglašenih karakteristika *benkovačkoga prirodnoga kamena* je prisustvo brojnih ihnofosila koji se najčešće motre na otvorenim slojnim ploham (sl. 5.3). Prisutni su u formi punog, epireljefa i najčešće hiporeljefa (MIKŠA, 2011). Determinacijom i okolišnim karakteristikama ihnozajednica detaljno se bavio MIKŠA (2011). Ukupno je istraženo i opisano 39 ihnorodova i 57 ihnovrsta unutar četiri neformalne litotstratigrafske jedinice Prominskih naslaga, među kojima je i jedinica Benkovački kamen.

Na osnovi vizualne promjene i pretpostavke o različitoj litologiji unutar *benkovačkoga prirodnoga kamena* izdvojena su tri litotipa. To su: **zrnski litotip**, **mikritni litotip** i **laminirani litotip**.



Sl.5.3. Na otvorenim slojnim plohama zrnskog litotipa uočljivi su ihnofosili.

5.1.1. Zrnski litotip

U slojevima i uzorcima zrnškoga litotipa često je jasno uočljiva paralelna i kosa, a rjeđe humčasta laminacija. Nagib lamina riplova sugerira djelomično strujno, dok se mjestimično može prepoznati valno porijeklo (gnjezdasto savijene lamine u vrhovima riplova) (sl. 5.1). Također su uočeni fragmenti raskinutih mikritnih lamina (sl. 5.4). Od ostalih tekstura uočena je normalna gradacija. Na gornjim slojnim plohama zrnskog litotipa prisutni su ihnofosili.

U uzorcima zrnskog litotipa prisutna je zrnaska potpora čestica. Struktura je zrnata, a pod povećalom se primjećuje obilje sitnog detritusa. Stijene ovog tipa su u ranijim istraživanjima bile determinirane kao kalkareniti (IVANOVIĆ et al., 1976; MRINJEK et al., 2005; MRINJEK i PENCINGER, 2008; PENCINGER i MRINJEK, 2010 i reference u njima).

Boja zrnskog litotipa prema *Munsell color chart-u* je svjetlo smeđe-siva (5YR 6/1) do svjetlo siva (N7) i tamnija od uzoraka mikritnog litotipa. U uzorcima se često uočavaju tragovi limonitizacije žućkasto-narančaste boje (10YR 8/6).

Mikropetrografska svojstva zrnskog litotipa

Zrnski litotip sastoji se dominantno od karbonatnih intraklasta/litoklasta srednje veličine do 0,1 mm (sl. 5.5). Intraklasti/litoklasti su dobro zaobljeni, spljoštenih ovalnih oblika. Sortiranost je vrlo dobra. U bitno manjoj količini (< 1 mas. %) u stijenama ovoga litotipa prisutan je siliciklastični detritus, sličnih dimenzija kao i karbonatni klasti, zastupljen česticama kvarca i tinjaca (XRD analiza, poglavlje 5.1.5). Tek djelomično u uzorcima se vidi zrska potpora čestica. Međutim, dominira struktura u kojoj se ne vidi međusobna potpora karbonatnih klasta (sl. 5.5). Između karbonatnog i siliciklastičnog detritusa nalazi se krupnokristalasti sparikalcitni cement. Pojedini sparitni makrokristali jasno su vidljivi (veličine do 0,05 mm) elektronskim mikroskopom (sl. 5.6 i 5.7). U sastavu ovog litotipa rijetko su prisutne planktonske foraminifere (sl. 5.8). Prisustvo pirita očituje se kroz hipidiomorfne kristale ili kao ispuna unutrašnjosti foraminifera. Dio pirita oksidiran je u goethit (XRD analiza, poglavlje 5.1.5)

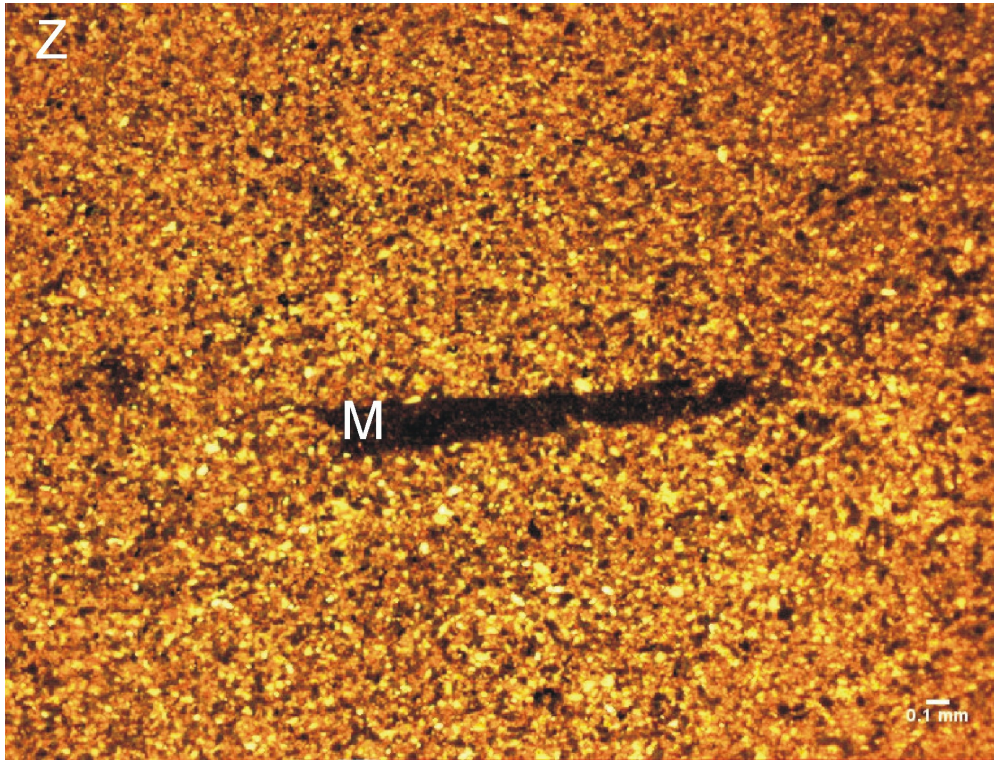
U pojedinim uzorcima laminacija se očituje kroz izmjenu lamina različitog sastava (različiti udjeli intraklasta/litoklasta u pojedinim laminama), povećani udio mikrita u pojedinim laminama te preferirana orijentacija plosnatih klasta. Gradacija se primjećuje na dva različita načina i to kroz smanjenje veličine zrna naviše, te kroz povećanje udjela muljevitog materijala naviše. Postoje i slojevi koji nemaju vidljivu teksturu te koji su homogene unutrašnje građe. Upravo su se uzorci takvih varijeteta preferirali pri odabiru za ispitivanje fizičko-mehaničkih svojstava ovoga litotipa.

U zrnskom je litotipu zapažena dolomitizacija koja se mikropetrografski očituje prisustvom pravilnih romboedarskih kristala (sl. 5.5). Dolomit je uočen i XRD analizom prirodnoga sastava ovog litotipa (poglavlje 5.1.5) < 20 mas.%. Osim tragova dolomitizacije u zrnskom litotipu se vide pravilni kristali kalcita oblika romboedra koji ukazuju na proces dedolomitizacije.

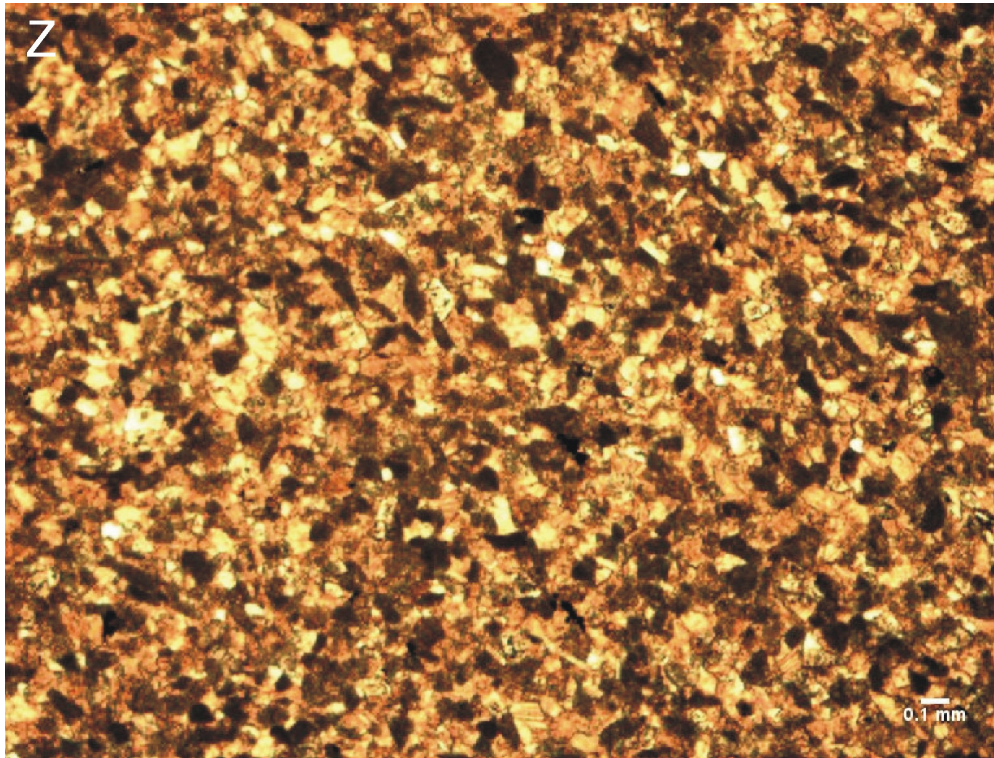
Granice između slojeva zrnskog i mikritnog litotipa mogu biti graduirane (sl. 5.9) ili oštre (sl. 5.10). Na oštrim granicama se primjećuje jako izražena promjena sastava. Ponekad su uz takve granice vezane horizontalne pukotine (sl. 5.10). Također su uočeni kristali pirita akumulirani na samim granicama (sl. 5.11). Kao i tanki proslojci drugačije boje koji su posljedica oksidiranog pirita (sl. 5.12).

Od dijagenetskih promjena u uzorcima je prisutna rekristalizacija mikritnog veziva. U istraživanju je naročita pozornost bila posvećena prisustvu mikropukotina. Također je uočeno prisustvo mikropukotina koje su poprečne, približno okomite, na pružanje slojeva. Širina

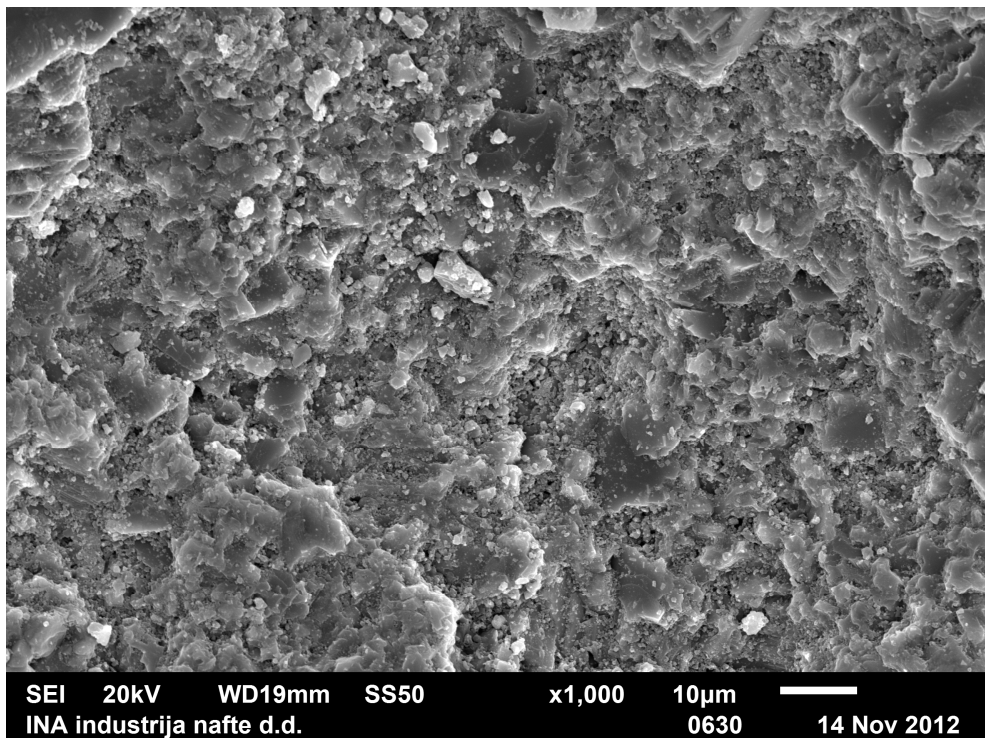
mikropukotina je do 0,1 mm. Mikropukotine su ispunjene kalcitom (sl. 5.13). Neke penetriraju kroz nekoliko slojeva (sl. 5.14), dok su neke ograničenog doseg, odnosno, naglo završavaju. Prisutna je međuzrnska poroznost (sl. 5.7).



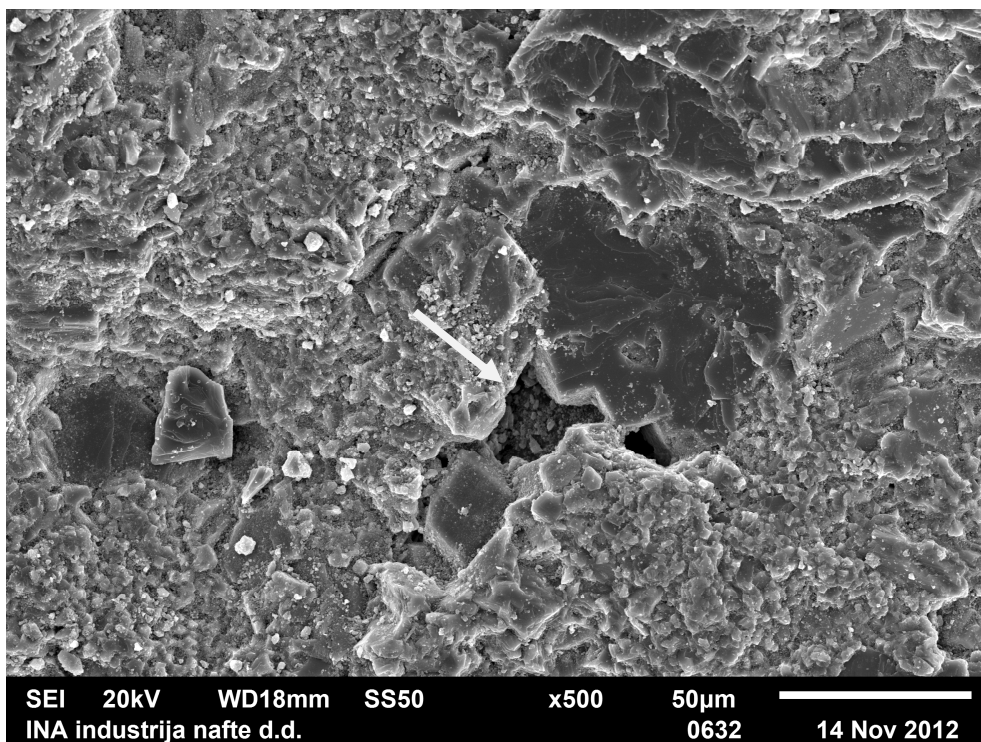
Sl.5.4. Mikrofotografija fragmenta raskinute mikritne lamine u zrnskom litotipu.



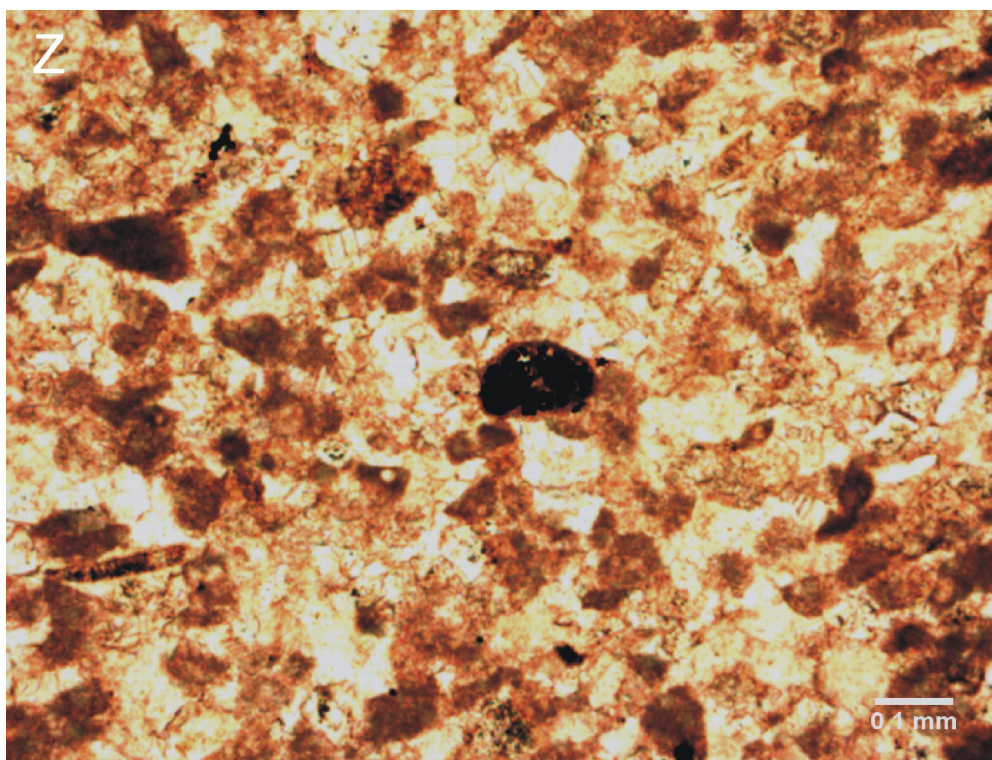
Sl.5.5. Mikrofotografija zrnskog litotipa koji se dominantno sastoji od karbonatnih intraklasta/litoklasta.



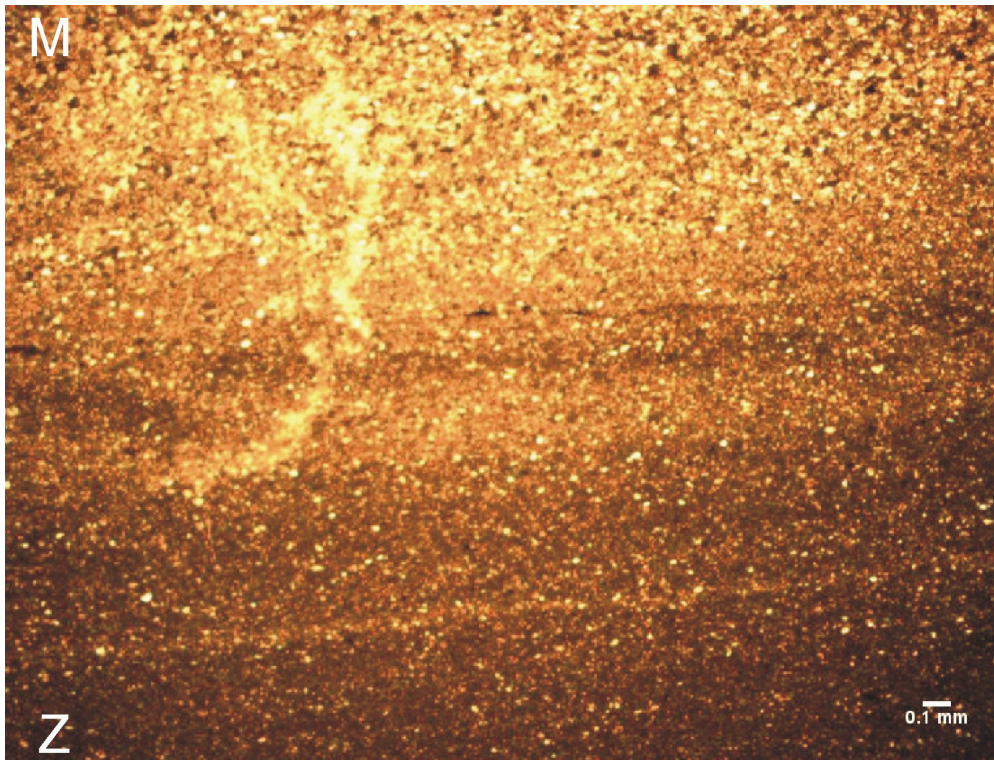
Sl.5.6. SEM fotografija zrnskog litotipa.



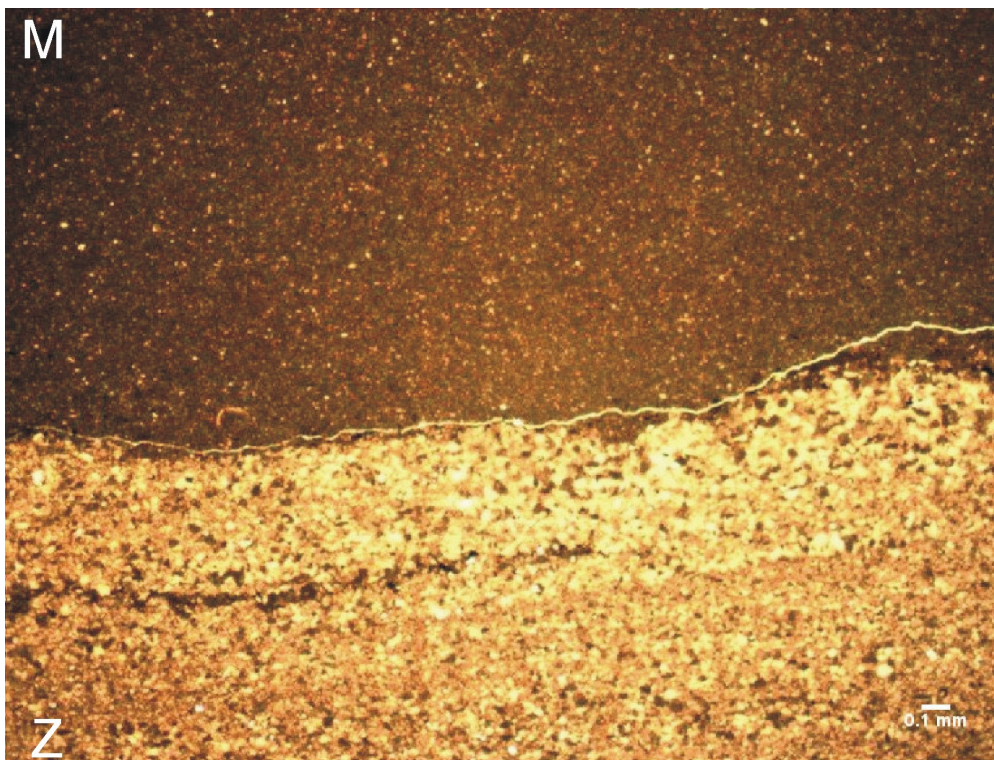
Sl.5.7. SEM fotografija zrnskog litotipa u kojem se uočavaju pore (strelica).



Sl.5.8. Mikrofotografije zrnskog litotipa u kojem se uočava lokalna prisutnost pirita.



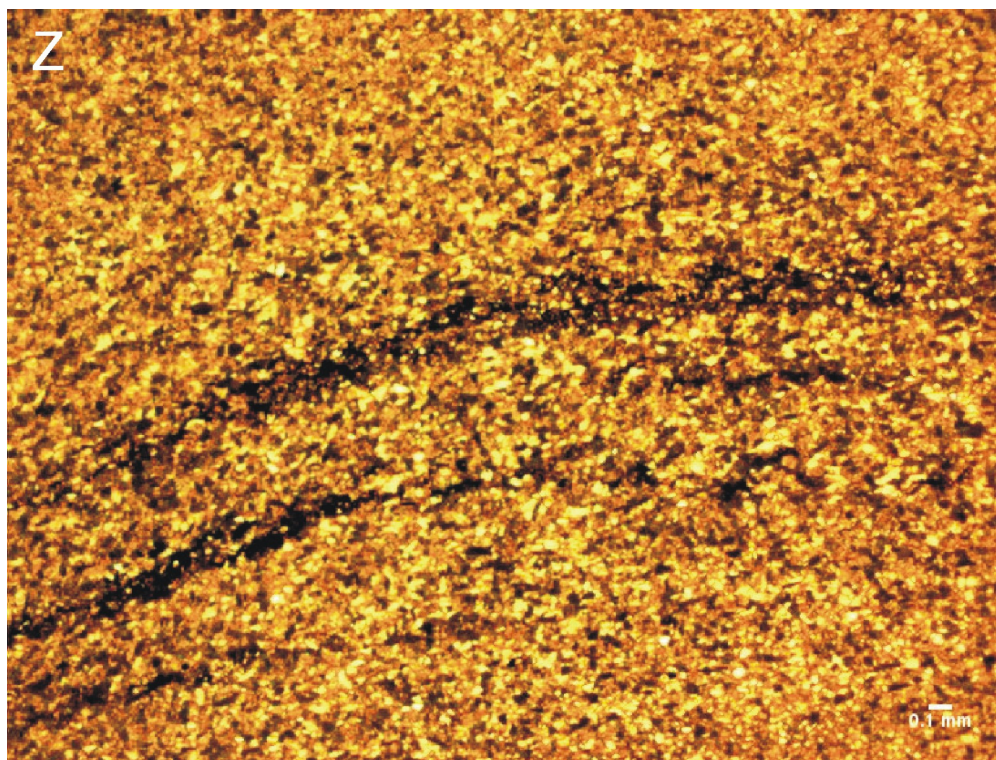
Sl.5.9. Mikrofotografija gradirane granice između slojeva zrnskog i mikritnog litotipa.



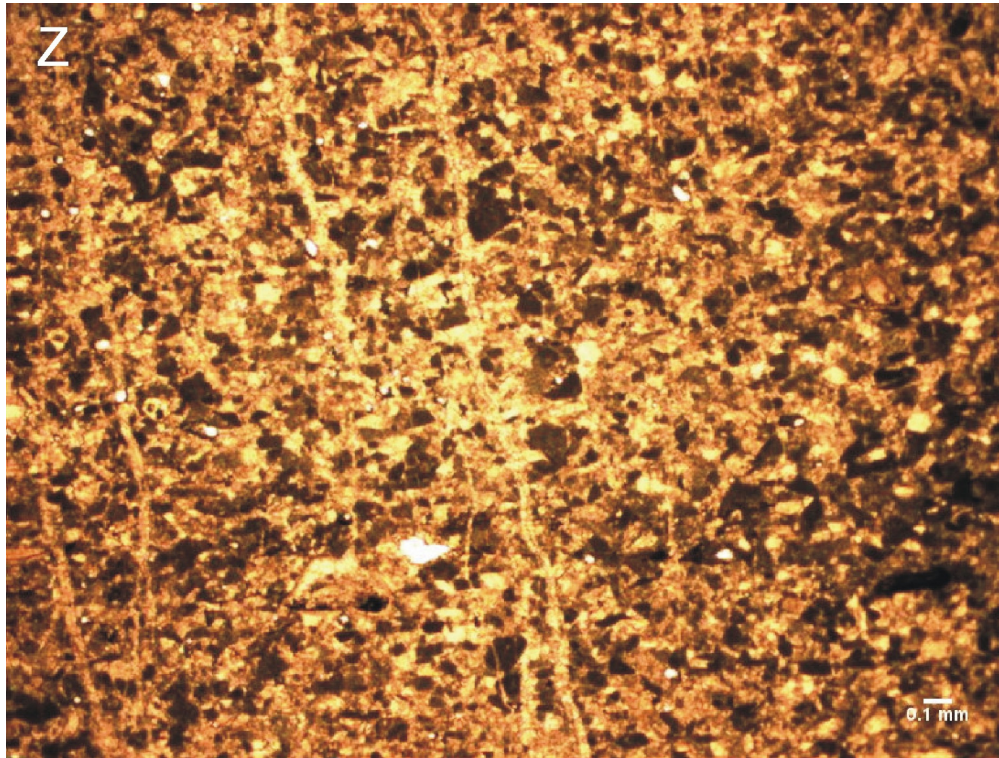
Sl.5.10. Mikrofotografija oštire granice između zrnskog i mikritnog litotipa s horizontalnom mikropukotinom uz samu granicu.



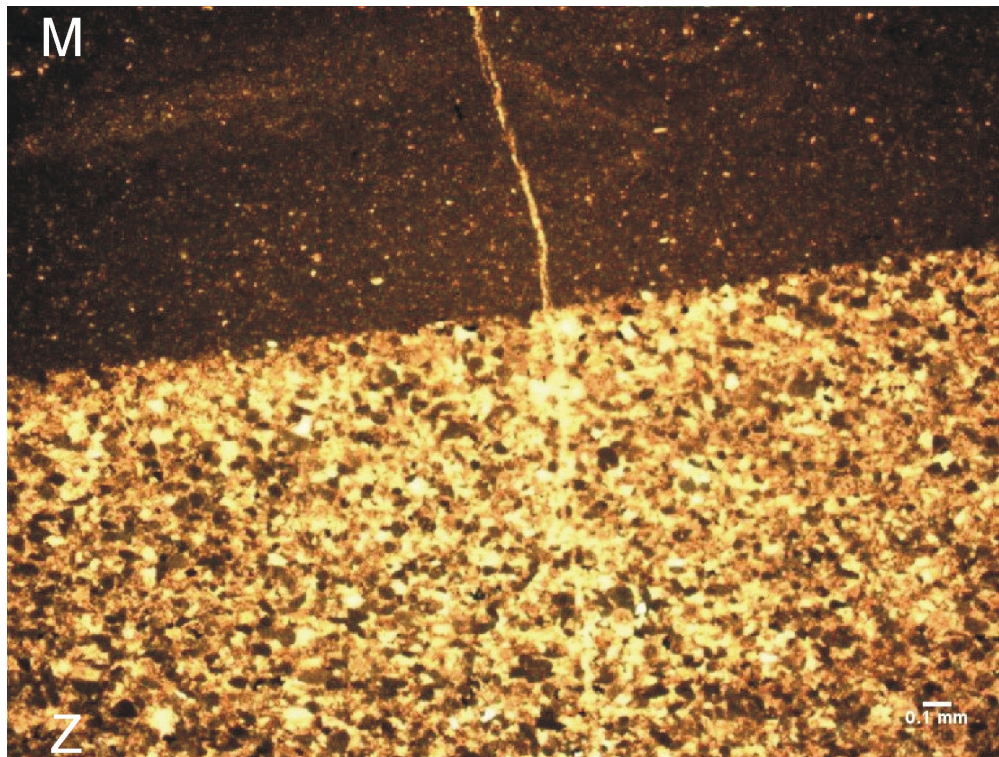
Sl. 5.11. Mikrofotografija pirita akumuliranog na samoj granici zrnskog i mikritnog litotipa.



Sl.5.12. Mikrofotografija proslojaka oksidiranog pirita u zrnskom litotipu.



Sl.5.13. Mikrofotografija mikropukotina u zrnskom litotipu ispunjene kalcitom.



Sl.5.14. Mikrofotografija mikropukotina koje prolaze kroz nekoliko slojeva/lamina.

5.1.2. Mikritni litotip

U uzorcima mikritnog litotipa (sl. 5.15) uočava se dominantno mikritna struktura. Homogena struktura mikrita je rijetko prisutna dok se češće uočava prisutnost nejasno izraženih lamina drugačijeg sastava (sl. 5.16). Također su u dominantno mikritnoj osnovi prisutni znakovi prerade organizmima (bioturbacija). Djelovanje organizama očituje se kroz prisustvo nepravilnih ili mrljastih nakupina drugačijeg sastava, najčešće zrnskog litotipa u izmjeni s mikritnim litotipom (sl. 5.17). Na slojnim ploham mikritnog litotipa su uočeni ihnofosili. Također se na slojnoj plohi mogu pronaći tragovi utiskivanja odnosno obrnuto utiskivanje tzv. glineni jezičci (sl. 5.18). Boja mikritnog litotipa prema *Munsell color chart-u* je od svjetlo žutosive (5Y 8/1) do blijedo narančaste (10YR 8/2). Česti su crvenkasto-žučkasti tragovi limonitizacije paralelni laminaciji.



Sl.5.15. Makroskopski izgled mikritnog litotipa (tamna lamina u donjem dijelu uzorka odgovara zrnskom litotipu).

Mikropetrografska svojstva mikritnog litotipa

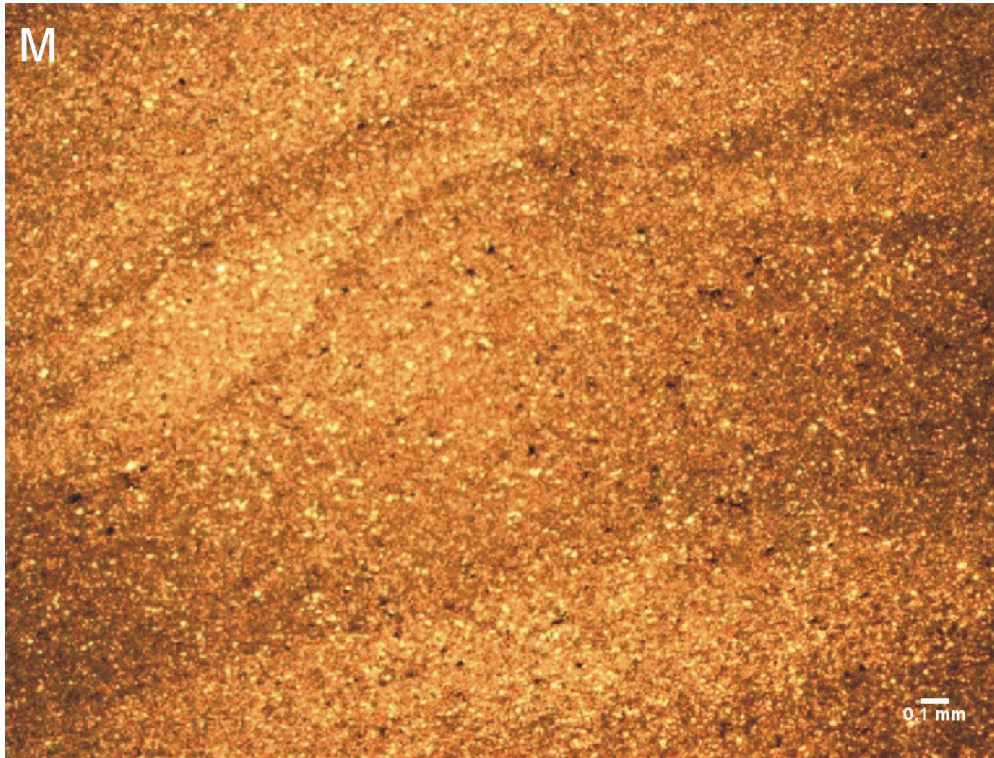
Mikritni litotip sastoji se od gustog karbonatnog mikrita (sl. 5.19). U mikritnoj osnovi rijetko su prisutni alokemi (intraklasti/litoklasti). Osim gustog karbonatnog mikritnog mulja u uzorcima ovog litotipa ima oko 1,5 mas. % siliciklastične detritične komponente zastupljene

kvarcom i glinovitim mineralima (smektit, klorit-vermikulit te nešto kaolinita)(XRD analiza, poglavlje 5.1.5).

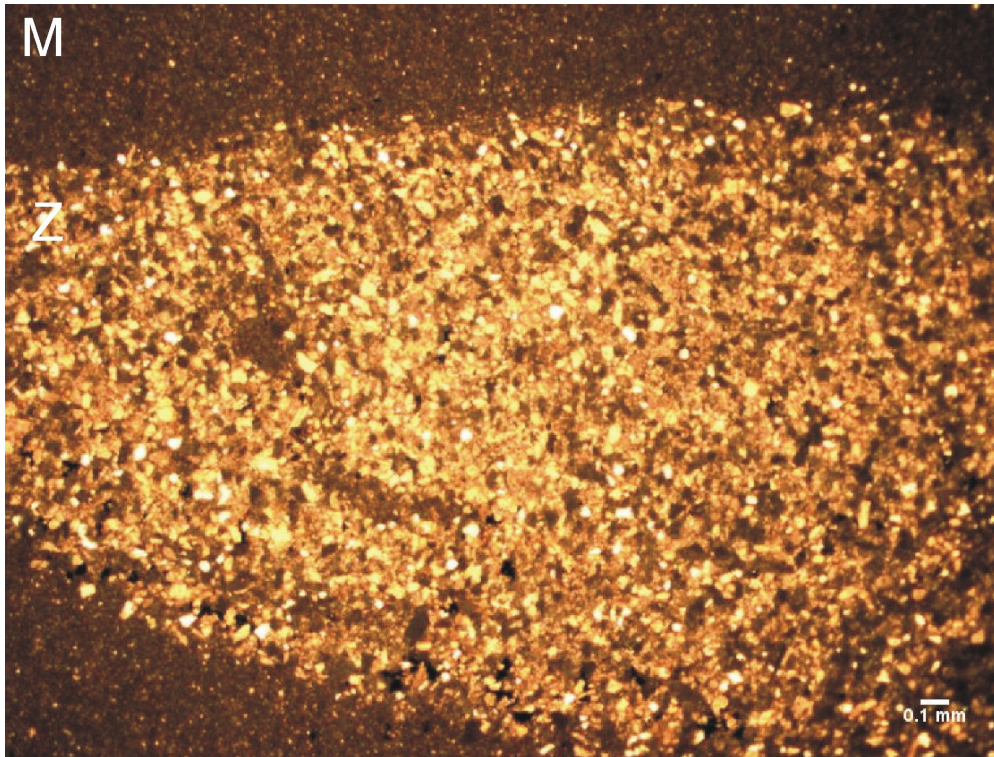
Gusta mikritna građa (sl. 5.19) mjestimično izostaje pa su u mikritni litotip uvršteni slojevi koji imaju mikrosparitnu građu koja je vjerojatno posljedica rekristalizacije (moguće i manjeg udjela glinovite tvari) (sl. 5.16). Često je vidljiva oštra granica između slojeva dva litotipa (zrnskog i mikritnog) (sl. 5.10 i 5.14) kao i granica uz koju je vezano utiskivanje ili djelovanje organizama (sl. 5.17). Aktivnost organizama očituje se i kroz miješanje dva osnovna materijala (mikritnog i zrnskog) (sl. 5.17), a granica među njima mjesta potencijalne poroznosti. Također postoji i normalna gradacija od zrnkih proslojaka prema sve više mikritnim. U mikritnoj osnovi se nalaze i diseminirani kristalići pirita te se može vidjeti njihova alteracija u goethit.

Elektronskim mikroskopom u uzorcima je uočena poroznost (međukristalna poroznost) (sl. 5.20). Valja obratiti pozornost na ukupnu, znatnu količinu ovih pora, te se čini da ona predstavlja važno svojstvo ovog litotipa.

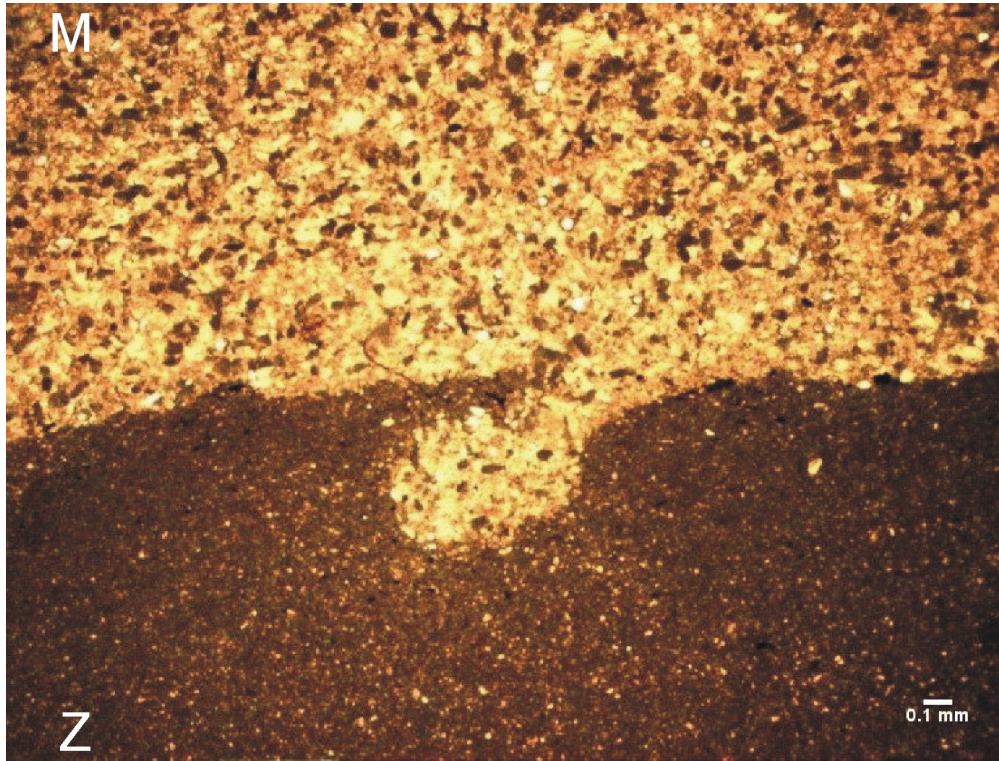
Sporadično se u mikritnom litotipu neposredno uz granicu sa zrnkim uočavaju mikropukotine (sl. 5.10). Na granici sa zrnkim litotipom nerijetko je vidljiva tekstura utiskivanja odnosno glineni jezičci (sl. 5.18). Pojave utiskivanja jedne lamine u drugu (sl. 5.21) često markira pojava pirita.



Sl.5.16. Nejasno izražene lamine drugačijeg sastava u mikritnom litotipu. Gusta mikritna osnova djelomično rekristalizirana u mikrosparit.



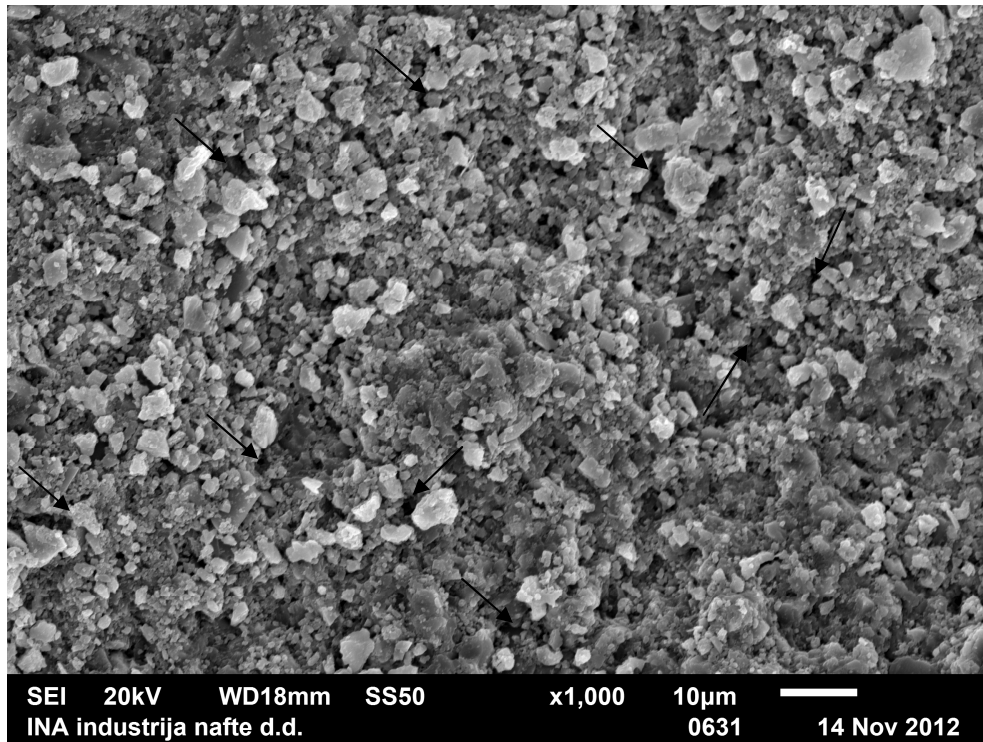
Sl.5.17. Mrljaste nakupine drugačijeg sastava (zrnskog litotipa) u mikritnom litotipu (bioturbacija).



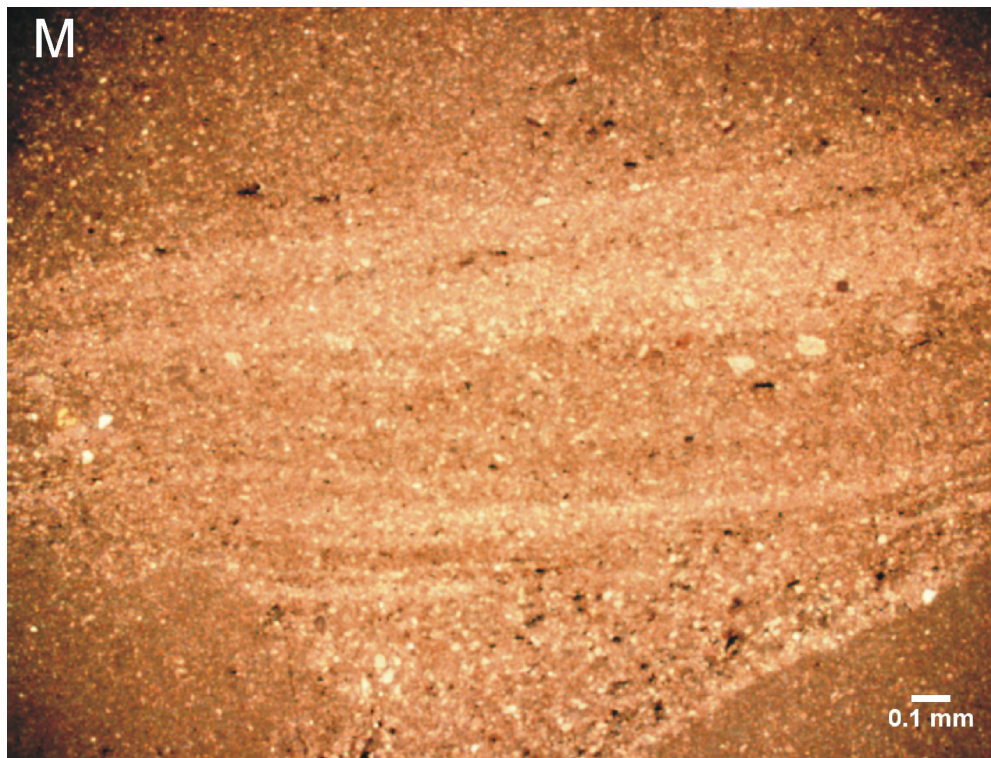
Sl.5.18. Mikrofotografija mikritnog litotipa struktura utiskivanja i glinenog jezička.



Sl.5.19. Gusta mikritna osnova.



Sl.5.20. SEM fotografija mikritnog litotipa u kojem su vidljive pore (crne strelice).



Sl.5.21. Mikrofotografije mikritnog litotipa s nejasnom erozijskom teksturom i laminacijom. Mikritni dijelovi rekristalizirani su u mikrosparit.

5.1.3. Laminirani litotip

Laminirani litotip (L) je treći i najvažniji litotip te ujedno i najčešće upotrebljavani varijetet prirodnoga kamena. Sastoji se od tankih ili debljih slojeva ili lamina zrnskog litotipa (Z) odnosno mikritnog litotipa (M) koji se međusobno izmjenjuju te čine genetsku cjelinu.

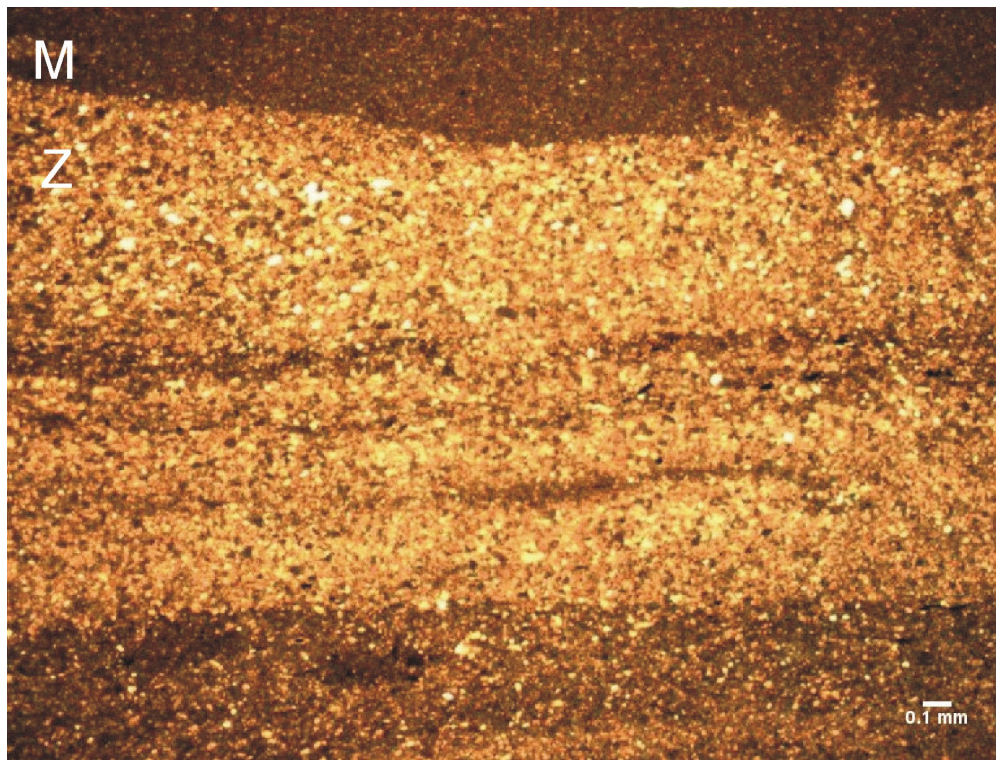
Benkovački prirodni kamen je određen kao **laminirani litotip**, a sastoji se od izmjene svijetlih, mikritnih i tamnih zrnskih lamina ili vrlo tankih slojeva (sl. 5.22). Mikritne jedinice su u pravilu deblje od zrnskih. Debljina slojeva/lamina varira od milimetarskih do centimetarskih dimenzija. Unutarnju teksturu čini paralelna i kosa laminacija, ponekad humčasta laminacija/slojevitost. Različito obojene lamine dva litotipa ukazuju na granicu među njima (sl. 5.22). U zrnskim proslojcima se uočava zrnski sastav, a u mikritnima dominantno kalcitna muljevita osnova. Mjestimično se ističu mikropukotine paralelne slojnim ploham. Mikropukotine se nalaze uz granicu između dva litotipa te prolaze kroz mikritnu laminu, neposredno uz granicu sa zrnskom (sl. 5.10). U uzorcima su uočene i zacijeljene mikropukotine (pukotine s kalcitnom ispunom) koje su približno okomite na laminaciju odnosno slojevitost. Također su i u ovom litotipu prisutni ihnofosili. Boja uzoraka je blijedo žućkasta (mikritne lamine) do svjetlo smeđe-siva (zrske). U uzorcima su redovito vidljiva crvenkasto-smeđa limonitna obojenja. Ona su najčešće prisutna uz granice slojeva/lamina ili rjeđe nevezano uz kontakte proslojaka različita sastava (sl. 5.22). Zbog toga je po površini kamena koji se koristi za ugradnju prisutna žućkasto-crvenkasta pigmentacija.



Sl.5.22. Uzorak *benkovačkoga kamena* na kojem je vidljiva izmjena svijetlih i tamnijih lamina (laminirani litotip).

Mikropetrografska svojstva laminiranoga litotipa

U mikroskopskim preparatima laminiranog litotipa utvrđena je izmjena dva različita tipa lamina. Makroskopski svijetle lamine određene su kao mikritne dok su tamne lamine određene kao zrske (sl. 5.23). Zrske i mikritne lamine dominantno se razlikuju prema sastavu. Sastav odgovara onom opisanom za zrski odnosno mikritni litotip. Granice između njih su oštre i neravne (sl. 5.10, 5.11, 5.14), a rjeđe normalno graduirane. U mikropetrografskim uzorcima uz granice dvaju lamina različita sastava motre se nakupine pirita ili alteriranog (limonitiziranog) pirita. U uzorcima laminiranog litotipa vidljive su mikropukotine približno okomite na laminaciju naknadno ispunjene kalcitnim cementom. Mikropukotine prolaze kroz oba litotipa (sl. 5.14).



Sl.5.23. Mikrofotografija laminiranog litotipa gdje je vidljiva izmjena zrnstih i mikritnih lamina.

5.1.4. Interpretacija

Taloženje *benkovačkoga prirodnoga kamena* mora se promatrati u kontekstu geoloških događaja kojima su uvelike karakterizirani uvjeti i okoliši taloženja ove jedinice. Tijekom srednjeg eocena na prostoru današnjih Dinarida započelo je taloženje Prominskih naslaga u području dinarskog predgorskog bazena. U mlađem dijelu srednjeg eocena počeo se razvijati *piggy-back* bazen lociranim na frontalnom dijelu orogenetskog klina (DECELLES i GILLES, 1996; MUTTI et al., 2009; MRINJEK et al., 2010a; 2010b;). U sjeverozapadnoj Dalmaciji dolazi do postupne podjele dinarskog predgorskog bazena u dva subparalelna bazena – Prominskog *wedge-top* (*piggy-back* bazena) i flišnog korita (*foredeep*) međusobno odvojenim *pop-up* hrptom - područje Ravnih kotara (MRINJEK et al., 2010a; 2010b; 2011). *Benkovački prirodni kamen* taloži se u dubljem dijelu *piggy-back* bazena. Prisustvo bentičkih foraminifera ukazuje na upravo takav okoliš odnosno povezanost s otvorenim morem (MRINJEK et al., 2010a; 2010b; 2011). Unutar jednostavne litologije litostratigrafske jedinice Benkovački kamen izmjenjuju se slojevi zrnskog sedimenta (vapnenca) te mikritnog vapnenca. Njihovo se taloženje interpretira učestalim izmjenama u energiji okoliša. Zrnski slojevi odgovaraju više energetske uvjetima, a mikritni slojevi niskoj energiji u okolišu.

Važno je naglasiti da je u ranijim radovima zrnski sedimenti (zrnski litotip) bio determiniran kao kalkarenit odnosno vapnenački pješčenjak dok je sitnozrnati sediment određen kao kalklutit s tankim laminama silita (IVANOVIĆ, 1976; MRINJEK et al. 2005; PENCINGER i MRINJEK, 2010; MRINJEK et al., 2010a; 2010b; 2011; VLAHOVIĆ et al., 2012) čime je naglašeno njihovo klastično porijeklo. Zbog iznimno velike količine karbonatne komponente odnosno neznatno prisutne siliciklastične, detritične komponente kao i zbog sličnosti s pravim vapnenačkim talozima, u ovom je radu korištena terminologija koja više odgovara vapnencima. Porijeklo vapnenačkih klasta je vjerojatno intrabazensko te u tom smislu stijene predstavljaju intraklastične vapnence. Poštujući, međutim, dosadašnja istraživanja i nešto drugačije odredbe, stijene s dominantnim sadržajem karbonatnih klasta izdvojene su kao zrnski litotip vapnenaca, dok one koje dominantno sadrže karbonatni mulj su opisane kao mikritni litotip.

Strukturno-teksturane i mineralno-petrografske karakteristike sva tri izdvojena i opisana litotipa - **zrnskog, mikritnog i laminiranog** ukazuju na promjenu energije vode tijekom taloženja zrnskih odnosno mikritnih lamina/slojeva. Okoliš u kojem su takvi uvjeti mogući određen je kao dublji dio *piggy-back* bazena. MRINJEK et al. (2005) te PENCINGER i

MRINJEK (2010) smatraju da se taloženje događalo u prijelaznoj zoni (tzv. *offshore-transition zone*). Dakle, jedinica Benkovački kamen predstavlja kontinuirani slijed taloženja regresivne sukcesije unutar jednog *highstand* trakta. *Highstand trakt* predstavljen je jedinicom Debelo brdo (koja se nalazi u podini Benkovačkoga kamena) taložene u odobalju preko jedinice Benkovačkog kamena do jedinice Otavac (u krovini) koja predstavlja talog obalnoga lica (MRINJEK et al., 2005; PENCINGER i MRINJEK, 2010).

Taloženje Benkovačkoga kamena u prijelaznoj zoni, između osnovice valova lijepa i olujna vremena, događalo se pod utjecajem običnih i olujnih valova. Pritom kalkareniti – zrnski sedimenti predstavljaju olujne događaje, dok kaktutiti – mikritni sediment predstavlja *background* talog nastao za vrijeme mirnih ili običnih uvjeta. Horizontalna laminacija u kalkarenitima (zrnskom litotipu) je nastala uslijed oscilatornog djelovanja valova ili jednosmjernih struja ili njihovog kombiniranog djelovanja. Međutim simetrični riplovi su indikatori oscilatornog djelovanja valova te su kalkareniti indikator olujnih događaja (BABIĆ i ZUPANIĆ, 2007; BABIĆ et al., 2010). Zrnski litotip se, dakle, taložio u uvjetima povećane energije vode o čemu svjedoči česta paralelna ili kosa laminacija prisutna u zrnskim proslojcima. Taloženje se događa brzo te dolazi i do formiranja erozijskih tragova i utiskivanja u podinske karbonatne muljeve. Mikritni litotip se sporo taložio polaganim slijeganjem iz suspenzije. Mikritni litotip je taložen na zrnskom ponekad uz graduiranje veličine materijala što svjedoči o postupnom jenjavanju olujnih događaja i prijelaz u taloženje u uvjetima obična (lijepa) vremena. Tragovi ihnofosila u mikritnom litotipu ukazuju na malu ratu i sporu sedimentaciju vrlo finih čestica što pogoduje kolonizaciji taloga marinskim organizmima. Prisutnost organizama očituje se kroz brojne pojedinačne tragove (ihnofosile) kao i kroz preradu materijala organizmima – bioturbaciju (izmiješana dva tipa sedimenta).

O taloženju u nešto dubljim i mirnijim okolišima svjedoči i prisustvo pirita uočenih upravo uz neke slojne granice. Pirit može ukazivati na blago anoksične uvjete taloženja. MIKŠA (2011) spominje i moguće uvjete formiranje cijanobakterijskih pokrivača. Oni su mogli nastati u uvjetima slabe prozračnosti okoliša ili čak potpune anoksije (NOFFKE, 2010; SEILACHER i MRINJEK, 2011). Oksidacijom pirita upravo duž granica slojeva tumači se prisutnost crvenkasto žute pigmentacije uočene u *benkovačkom prirodnom kamenu*.

Postupno smanjenje veličine čestica između litotipova pretpostavlja graduirane granice koje nisu oštre. Međutim, kod oštih slojnih kontakata između dva strukturno bitno različita litotipa pretpostavlja se da je došlo najprije do taloženja jednog, a zatim drugog litotipa. U tom slučaju nastajali su slojevi/lamine uz bitno različite uvjete taloženja, a moguće i kratke

prekide u taloženju. U takvim uvjetima vjerojatno su nastale prave ili otvorene slojne plohe. O kratkim prekidima u taloženju ukazuju i površine s inhofosilima. Na ovaj način bi se moglo objasniti tek djelomično prisutstvo tzv. otvorenih slojnih ploha u ležištima.

Uočena mikropetrografska svojstva mogla bi pružiti neka rješenja ovisnosti sastava sedimenta i njegovih fizičko-mehaničkih svojstava. U zrnskom litotipu se ne uočava struktura s klastnom potporom, iako je intrazrnski prostor ispunjen sparikalцитom. Pretpostavlja se da je došlo do rekristalizacije primarnog mikritnog veziva ili do naknadne precipitacije sparitnog cementa. Intenzivna cementacija izuzetno je čvrsto povezale sve sastojke te znatno reducirala porozitet. Također, dio dijagenetske, posttaložne cementacije odgovara izlučivanju dolomita. Ukoliko je najprije došlo do rekristalizacije mikrita i cementacije sparikalцитom reducirao se dio primarnog pornog prostora. Tek ako je nakon toga uslijedila i dolomitizacija cirkulacijom porne vode, ali samo kroz preostali porni prostor, moguće je da je izlučivanjem dolomita, u nekoj mlađoj fazi, upravo taj porni prostor još dodatno reduciran. Dedolomitizacija kao sekundarna dijagenetska faza mogla je također utjecati na daljnje smanjenje poroziteta. Ove će mikropetrografske karakteristike dalje utjecati na mnoga ispitivana fizičko-mehanička svojstva zrnskog litotipa.

Mikritni litotip često pokazuje gustu homogenu mikritnu strukturu. Uočeni su i varijeteti s znatno rekristaliziranom mikritnom osnovom. U pojedinim slučajevima homogena struktura narušena je uslijed bioturbacije i miješanja zrnskog i mikritnog tipa sedimenta.

Slično se može primijeniti i kod laminiranog litotipa s obzirom da se on sastoji od prethodna dva. Heterogena građa s obzirom na česte izmjene lamina/slojeva različitog sastava može utjecati na fizičko-mehanička svojstva. Npr. mjesta kontakata lamina/slojeva različitog sastava mogu predstavljati moguće diskontinuitete. O tome svjedoči i prisutnost mikropukotina uz te kontakte.

Također su uočene poprečne (vertikalne) mikropukotine. Te su dijagenetski posttaložne pukotine nastale u već očvrslulom sedimentu (sijeku nekoliko različitih slojeva/lamina). Unatoč tome što su mikropukotine ispunjene kalcitnim cementom tj. zacjeljene one predstavljaju značajni prirodni diskontinuitet. Sve spomenute strukturno-teksturane i petrografske značajke mogu znatno utjecati na fizičko-mehanička svojstva i postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

5.1.5. Rendgenska analiza uzoraka

Određen je kvalitativni i semikvantitativni mineralni sastav uzoraka *benkovačkoga prirodnoga kamena*. U tablici 5.1 su navedeni udjeli neotopljenog ostatka uzoraka.

Tablica 5.1. Udio neotopljenog ostatka u uzorcima.

Uzorak	Udio neotopljenog ostatka (%)
Zrnski litotip	0,42
Mikritni litotip	1,48
Laminirani litotip	1,51

U tablici 5.2 prikazani su rezultati rendgenske analize uzoraka zrnskog (Z), mikritnog (M) i laminiranog (L) litotipa. Prema rendgenskim difrakcijskim slikama originalnog materijala uzorak mikritnog litotipa je dominantno kalcitnog sastava (sl. 5.24). Uzorci zrnskog litotipa osim kalcita (sl. 5.24) imaju i značajan udio dolomita (<20 mas.%).

U neotopljenom ostatku sva tri uzorka određeni su minerali: kvarc, goethit, anatas, filosilikati, kaolinit te tinjčasti minerali. Navedeni minerali su prisutni u malim količinama (tablica 5.2). U svim uzorcima prisutna je i amorfna komponenta (AC).

Na slici 5.25 su prikazane rendgenske difrakcijske slike neotopljenog ostatka uzorka mikritnog litotipa dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini. U uzorku mikritnog (sl. 5.25) i laminiranog litotipa od 14 Å filosilikata je određen smektit dok u zrnskom litotipu nije sa sigurnošću utvrđen. U mikritnom litotipu, nakon tretmana, od mješanoslojnih filosilikata je određen mješanoslojni klorit-vermikulit (sl. 5.25). U uzorcima zrnskog i laminiranog litotipa nisu sa sigurnošću utvrđeni mješanoslojni filosilikati. Tinjčasti minerali su određeni u svim uzorcima, a naziv tinjčasti minerali označava smjesu koja najvjerojatnije sadrži illit i visokoillitični illit-smektit. Pirit uočen mikropetrografski nije dokumentiran XRD analizom zbog malog udjela u globalnom uzorku i moguće zbog oksidacije u sadržaju netopivog ostatka.

Tablica 5.2. Mineralni sastav uzoraka zrnskog (Z), mikritnog (M) i laminiranog (L) litotipa.

Uzorak	Kalcit	Dolomit	Kvarc	Goethit	Anatas	14 Å filosilikati	Kaolinit	MF	Tinjčasti minerali	AC
Z	≥80%	<20%	+	+	-	?	?	?	+	-
M	>98%	-	+	+	?	+(S)	+	+(C/V)	+	+
L	≥80%	<20%	+	+	?	+(S)	+	?	+	+

Legenda:

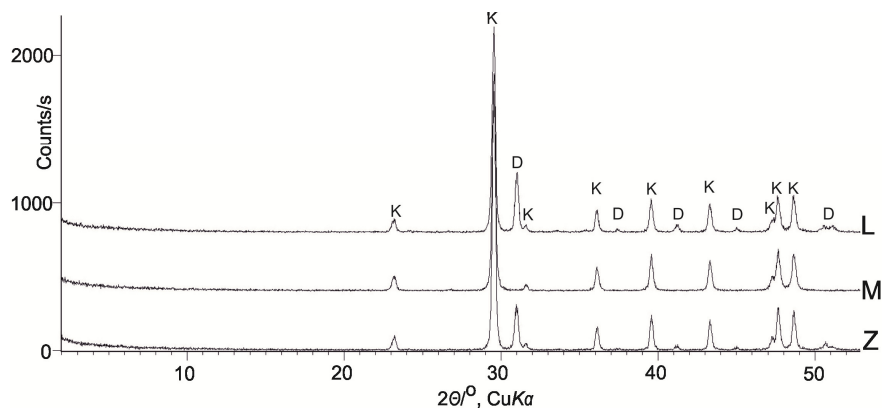
+ mineral je u uzorku prisutan u malim količinama

? prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena (zbog njegovog malog udjela i/ili zbog preklapanja njegove difrakcijske slike s difrakcijskim slikama drugih minerala)

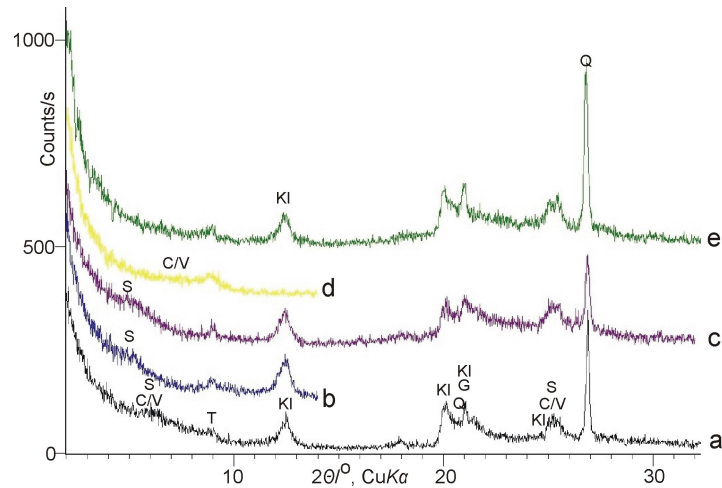
- mineral nije u uzorku utvrđen

Napomene:

1. 14 Å filosilikati = najvjerojatnije smektit (S)
2. MF = miješanoslojni filosilikati
3. C/V = miješanoslojni klorit-vermikulit
4. Tinjčasti minerali = vjerojatno smjesa illita i visokoillitičnog illita-smektita
5. AC = amorfna komponenta



Sl.5.24. Rendgenske difrakcijske slike originalnih uzoraka zrnskog (Z), mikritnog (M) i laminiranog (L) litotipa. Legenda: K – kalcit, D – dolomit.



Sl.5.25. Rendgenske difrakcijske slike neotopljenog ostatka uzorka mikritnog litotipa (M) dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini. Legenda: KI – kaolinit, T – tinjčasti minerali, G – goethit, C/V – klorit-vermikulit, Q – kvarc, S – smektit.

- rendgenska difrakcijska slika netretiranog neotopljenog ostatka,
- rendgenska difrakcijska slika neotopljenog ostatka tretiranog glicerinom,
- rendgenska difrakcijska slika neotopljenog ostatka tretiranog etilenglikolom,
- rendgenska difrakcijska slika neotopljenog ostatka 2 sata žarenog na 600°C,
- rendgenska difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl.

5.1.6. Kemijska analiza uzoraka

U poglavlju su prikazani rezultati analize glavnih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja (REE) u originalnim uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa.

Sadržaj glavnih kemijskih elemenata

U originalnim uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa analizirani su glavni kemijski elementi, a rezultati analize su prikazani u obliku oksida SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃ te gubitak žarenjem (*loss on ignition - LOI*) (Tablica 5.3). Prema dobivenim rezultatima u tablici uočava se znatna razlika između dva litotipa. Udio SiO₂ u zrnskom litotipu iznosi 0,25 %, dok je u mikritnom četiri puta veći (1,11%). Aluminijska komponenta je u mikritnom 9 puta veća u odnosu na zrnski litotip.

U mikritnom litotipu vrijednost željeza, izraženog kao Fe₂O₃, je za 2,5 puta veća od zrnskog litotipa. Znatna razlika je i s vrijednostima MgO i CaO. Zrnski litotip ima čak 11 puta veće vrijednosti MgO u odnosu na mikritni litotip. Vrijednosti CaO zrnskog litotipa iznosi 51,68 %, dok kod mikritnog iznosi 54,02 %. Vrijednosti natrija, fosfora, mangana i kroma u oba litotipa su ispod granice detekcije. Zbog karbonatnog sastava gubitak žarenjem (LOI) u

oba litotipa je velik te iznosi 44,3 % kod zrnskog i 43,8 % kod mikritnog litotipa. Glavni elementi su zastupljeni sa 99,9 odnosno 99,7 mas.% u ukupnoj sumi elemenata.

Tablica 5.3. Sadržaj glavnih elemenata u uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa (%).
Zatamnjene vrijednosti su iznad granice detekcije.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	LOI	SUMA
Zrnski litotip (%)	0,25	0,06	0,04	3,51	52	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,002	44	99,9
Mikritni litotip (%)	1,11	0,55	0,1	0,31	54	<0,01	0,04	0,03	<0,01	<0,01	<0,002	44	99,97

Sadržaj elemenata u tragovima

U originalnim uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa određene su koncentracije elemenata u tragovima: Ni, Sc, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, As, Au, Cd, Sb, Bi, Hg i Tl. Koncentracija elemenata u tragovima po pojedinim uzorcima prikazana je u tablici 5.4. Koncentracija elemenata u tragovima Sc, Co, Ga, Nb, Sn, Ta, V, Ag, Sb, Bi, Se su ispod granice detekcije u oba litotipa. Elementi u tragovima kao Ni, Ba, Be, Hf, Rb, Sr, U, Zr, Y, Cu, Pb, Zn, As, Au, Hg, Tl u oba litotipa su detektirani, ali u malim količinama. Sr ima vrijednosti koje u mikritnom litotipu iznose 239 mg/kg, a u zrnskom 178 mg/kg.

Tablica 5.4. Koncentracije elemenata u tragovima (mg/kg). Zatamnjene vrijednosti su iznad granice detekcije.

Elementi u tragovima	Zrnski litotip (mg/kg)	Mikritni litotip (mg/kg)	Elementi u tragovima	Mikritni litotip (mg/kg)	Zrnski litotip (mg/kg)	Elementi u tragovima	Zrnski litotip (mg/kg)	Mikritni litotip (mg/kg)
Ni	11,8	7,1	Sr	239	178	Zn	9	10
Sc	<1	<1	Ta	<0,1	<0,1	Ag	<0,1	<0,1
Ba	3	5	Th	<0,2	0,3	As	1,2	1,6
Be	2	1	U	0,9	0,8	Au	<0,5	3,7
Co	<0,2	<0,2	V	<8	<8	Cd	0,1	0,1
Cs	<0,1	0,3	W	<0,5	1,8	Sb	<0,1	<0,1
Ga	<0,5	<0,5	Zr	6,1	4	Bi	<0,1	<0,1
Hf	0,3	0,1	Y	0,3	2,2	Hg	0,04	0,05
Nb	<0,1	<0,1	Mo	0,2	<0,1	Tl	<0,1	<0,1
Rb	0,1	2,1	Cu	0,3	1,1	Se	<0,5	<0,5
Sn	<1	<1	Pb	1,9	2,5			

Sadržaj elemenata rijetkih zemalja (REE)

U originalnim uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa određene su koncentracije elemenata rijetkih zemalja. Koncentracije REE prikazane su u tablici 5.5. Prema rezultatima vidljivo je da su u zrnskom litotipu detektirani samo La i Ce, dok su drugi elementi ispod granice detekcije.

Tablica 5.5. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg/kg). Zatamnjene vrijednosti su iznad granice detekcije.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Zrnski litotip (mg/kg)	0,2	0,3	<0,02	<0,3	<0,05	<0,02	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,03	<0,01	<0,05	<0,01
Mikritni litotip (mg/kg)	1,6	2,6	0,25	0,8	0,22	0,04	0,29	0,01	0,15	<0,02	0,1	<0,01	0,1	<0,01

Interpretacija

Razlike u mineralnom i kemijskom sadržaju tri izdvojena litotipa očituju se u slijedećem: u zrnskom litotipu ima značajna količina dolomita dok ga u mikritnom uopće nema. Zbog toga je i povećan sadržaj MgO komponente u zrnskom litotipu u odnosu na mikritni. Dolomit je prisutan i u laminiranom litotipu. Kako se laminirani litotip sastoji od izmjene zrnskog i mikritnog litotipa, dolomit vjerojatno potječe iz zrnskih lamina/proslojaka. Povećani sadržaj SiO₂ i Al₂O₃ komponente u mikritnom litotipu, u odnosu na zrnski, interpretira se povećanim udjelom gline što je potvrđeno i XRD analizom. Povećane koncentracije Sr u mikritnom u odnosu na zrnski mogu se interpretirati primarnim aragonitnim porijeklom vapnenačkog mulja koji je naknadno transformiran u kalcit. Povećane koncentracije elemenata rijetkih zemalja u mikritnom litotipu, u odnosu na zrnski, najvjerojatnije su posljedica prisutnih minerala glina u njemu.

5.2. Fizičko-mehanička svojstva *benkovačkoga prirodnoga kamena*

U poglavlju su prikazani rezultati određivanja fizičko-mehaničkih svojstava *benkovačkoga prirodnoga kamena*. Zbog određivanja i usporedbe rezultata svojstva i postojanosti, iz kamenih ploča su zasebno piljeni uzorci zrnskog, mikritnog i laminiranog litotipa. Prilikom odabira uzoraka laminiranog litotipa za ispitivanje vodilo se računa da lamine zrnskog i mikritnog litotipa budu podjednake debljine.

Većina svojstava je određena na uzorcima oblika kocke stranica 4 cm. Za potrebe izrade doktorskoga rada pripremljeno je 288 uzoraka, s time da je 254 uzoraka bilo pripremljeno za fizičko-mehanička svojstva. Uzorci mikritnog i laminiranog litotipa pokazuju vidljivu laminaciju. Na tim uzorcima neka svojstva su ispitana paralelno i okomito na površinu lamina odnosno moguću teksturnu anizotropiju kamena. U tablici 5.6 je prikazan popis normi, dimenzije, oblik te minimalni broj uzoraka potrebnih za određivanje fizičko-mehaničkih svojstava.

Tablica 5.6. Popis normi, dimenzije, oblik i minimalan broj uzoraka za određivanje fizičko-mehaničkih svojstava.

Fizičko-mehanička svojstva uzoraka	Hrvatska i europska norma	Min. broj uzoraka (norma)	Oblik uzoraka (norma)	Dimenzije uzoraka (norma) (cm)	Dimenzije uzoraka (doktorat) (cm)	Opaska
Gustoća, prostorna masa, ukupna i otvorena poroznost	HRN EN 1936	6	kocka	5 x 5 x 5	4 x 4 x 4	na pravilnim i nepravilnim uzorcima
Upijanje vode pri atmosferskom tlaku	HRN EN 13755	6	kocka	5 x 5 x 5	4 x 4 x 4	postepeno potapanje uzoraka
Kapilarno upijanje vode	HRN EN 1925	6	kocka	5 x 5 x 5	4 x 4 x 4	anizotropija kapilarnog upijanja; određivanje sušenja
Jednoosna tlačna čvrstoća	HRN EN 1926	6	kocka	5 x 5 x 5	4 x 4 x 4	laminacija
Čvrstoća na savijanje	HRN EN 12372	6	prizma	2,5 x 5 x 15	4 x 4 x 16	laminacija
Otpornost na habanje	HRN EN 14157	6	površina uzorka	7,07 x 7,07	7,1 x 7,1	u suhim i mokrim uvjetima
Otpornost na klizanje klatnom	HRN EN 14231	6	površina uzorka	4,2 x 8,6	4,2 x 8,6	u suhim i mokrim uvjetima
Brzina širenja ultrazvučnih valova	HRN EN 14579	5	prizma	30 x 7,5 x 5	4 x 4 x 4	laminacija

5.2.1. Gustoća, prostorna masa i poroznost uzoraka

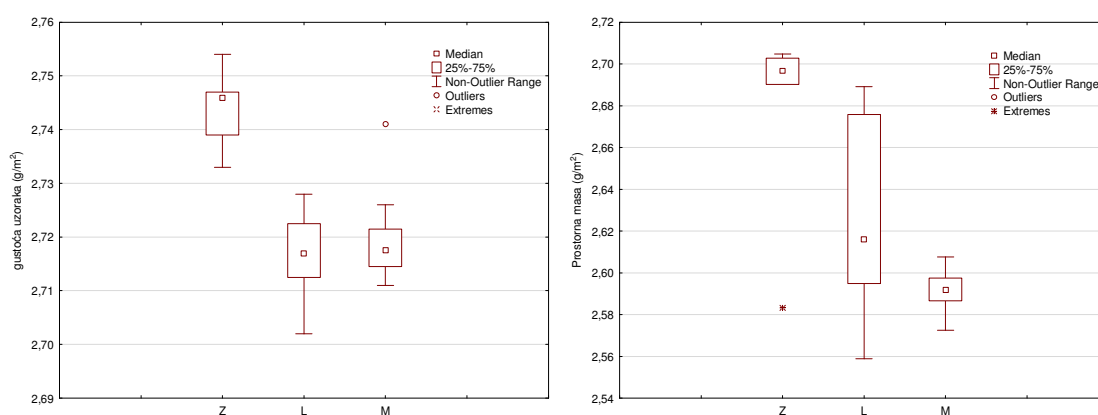
Srednje vrijednosti ispitivanja gustoće, prostorne mase, ukupne i otvorene poroznosti prikazane su u tablici 5.7. Uzorci zrnskog litotipa pokazuju srednje vrijednosti gustoće 2,744 g/cm³ i stupnja gustoće 0,975. Mikritni i laminirani litotip pokazuju gotovo jednake vrijednosti gustoće (2,719 g/cm³ i 2,717 g/cm³) koje su niže u odnosu na zrnski litotip.

Prema *box plot* dijagramima gustoće i prostorne mase uočljiva je razlika između svih litotipova (sl. 5.26 a i b). Statistički je utvrđena značajna razlika u gustoći i prostornoj masi između zrnskog i mikritnog te laminiranog litotipa (Student t-test; $df=10$ $p<0.05$). Između laminiranog i mikritnog litotipa nije utvrđena statistički značajna razlika.

Uzorci tri litotipa pokazuju znatne razlike u vrijednostima ukupne i otvorene poroznosti (sl. 5.27 a i b). Udio otvorene poroznosti u ukupnoj poroznosti kod zrnskog iznosi 29,7 %. Udio kod laminiranog i mikritnog litotipa je znatno povećan i iznosi 60 % odnosno 76,8 % (tablica 5.7). Prema tome mikritni litotip u odnosu na zrnski ima 2,5 puta veći udio otvorene u ukupnoj poroznosti.

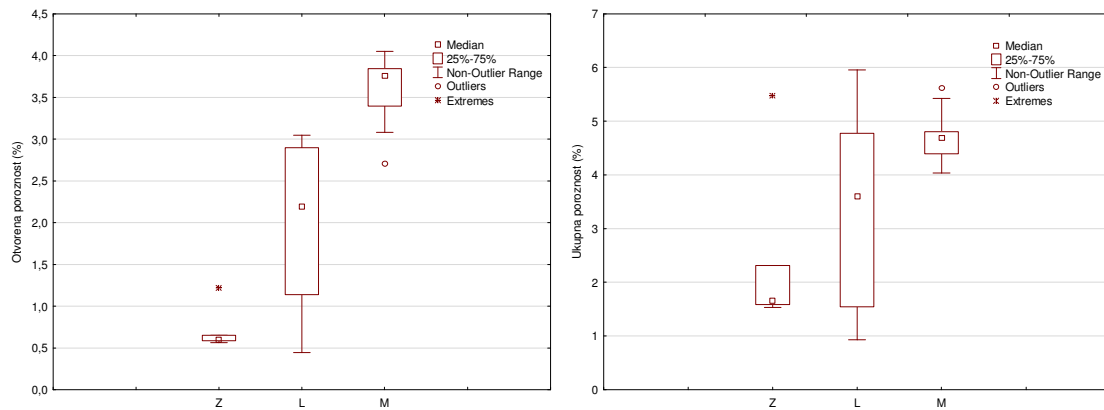
Tablica 5.7. Srednje vrijednosti gustoće, prostorne mase i poroznosti uzoraka (n je broj uzoraka).

Fizička svojstva uzoraka	Zrnski litotip n=6	Laminirani litotip n=12	Mikritni litotip n=12
Gustoća (g/cm^3)	2,744	2,717	2,719
Prostorna masa (g/cm^3)	2,676	2,625	2,592
Stupanj gustoće	0,975	0,966	0,953
Ukupna poroznost (%)	2,369	3,39	4,694
Otvorena poroznost (%)	0,704	2,039	3,604
Udio otvorene u ukupnoj poroznosti (%)	29,7	60	76,8

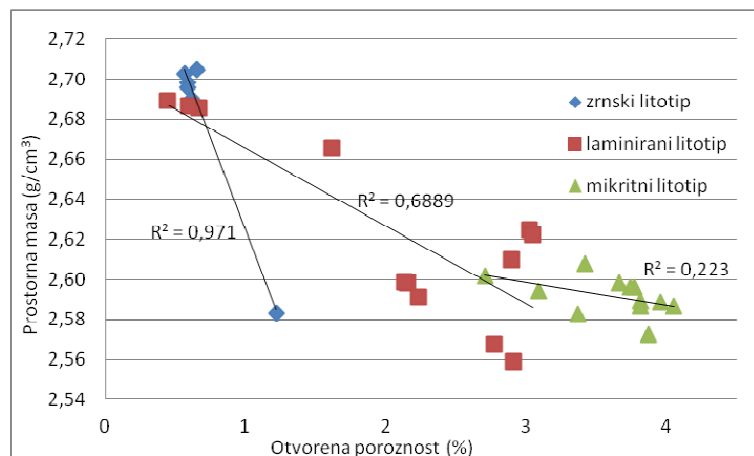


Sl.5.26. *Box plot* dijagram a) gustoće i b) prostorne mase uzoraka (g/cm^2) (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

Korelacija između prostorne mase i otvorene poroznosti je grafički prikazana na slici 5.28. Vidljiva je razlika između sva tri litotipa, odnosno grupiranje uzoraka u dvije grupe. Zrnski litotip i 3 uzorka laminiranog spadaju u grupu uzoraka male otvorene poroznosti. Mikritni litotip, 7 uzoraka laminiranog i jedan zrnski litotip spadaju u grupu veće otvorene poroznosti. Prema grafičkom prikazu (sl. 5.28) uočljiv je obrnuto proporcionalan odnos između prostorne mase i otvorene poroznosti. Uzorci zrnskog litotipa pokazuju visoku negativnu linearnu korelaciju između tih vrijednosti, dok uzorci mikritnog ne pokazuju korelaciju.



Sl.5.27. Box plot dijagram a) otvorene i b) ukupne poroznosti (%) (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).



Sl.5.28. Grafički prikaz korelacije između prostorne mase (g/cm³) i otvorene poroznosti (%).

5.2.2. Upijanje vode pri atmosferskom tlaku

Uzorci su bili podvrgnuti određivanju upijanja vode pri atmosferskom tlaku u razdoblju od 9 dana do kada se smatra da su u potpunosti zasićeni. Srednje vrijednosti upijanja vode uzoraka prikazane su u tablici 5.8.

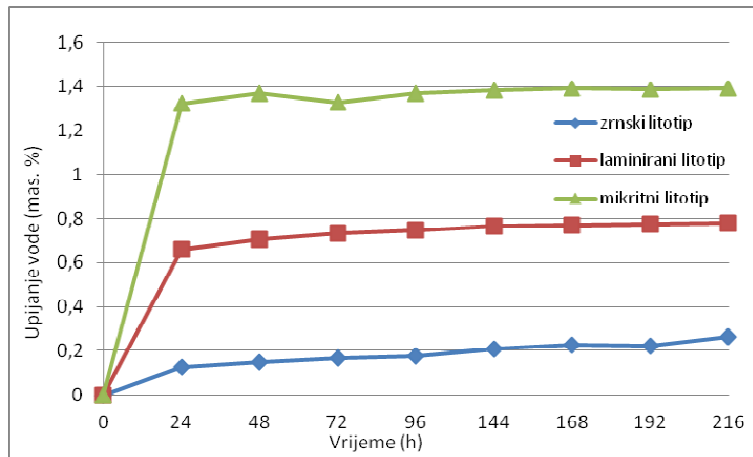
Tablica 5.8. Srednje vrijednosti količine upijene vode (n je broj uzoraka).

Upijanje vode pri atmosferskom tlaku nakon 9 dana	Zrnski litotip n=6	Laminirani litotip n=12	Mikritni litotip n=12
Masa upijene vode (g)	0,46	1,33	2,32
Upijanje vode pri atmosferskom tlaku (mas.%)	0,264	0,782	1,391

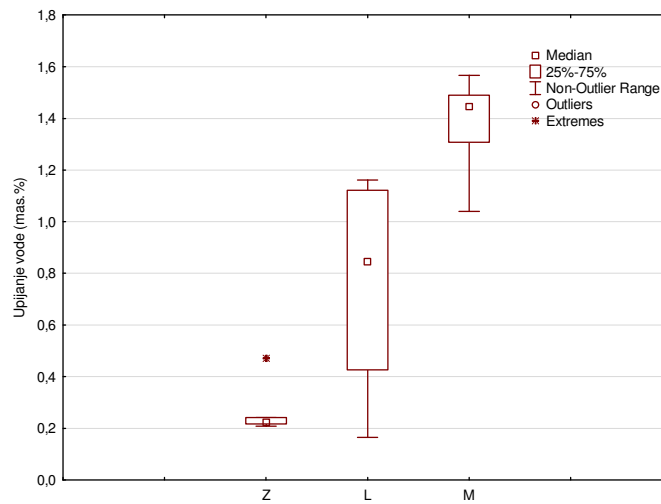
Analizom dobivenih rezultata utvrđene su znatne razlike u vrijednostima upijanja vode pri atmosferskom tlaku između ispitivanih litotipova. U zadanom razdoblju uzorci mikritnog litotipa su 5 puta više vode upili od uzoraka zrnskog i 3 puta više od laminiranog (tablica 5.8). Prema vremenskom nizu upijanja vode u mas. %, tri litotipa su količinski najviše vode upili tijekom prva 24 h (sl. 5.29).

Uzorci zrnskog litotipa pokazuju vrlo mali raspon vrijednosti od oko 0,22 mas. % (sl. 5.30). U jednom od šest uzoraka zrnskog litotipa zabilježene su ekstremne vrijednosti upijanja vode od 0,47 mas. %. Isti uzorak ima znatno niže vrijednosti prostorne mase od svoje grupe ($2,583 \text{ g/cm}^3$) i otvorenu poroznost 1,219 %. Statistički je utvrđena značajna razlika kod upijanja vode između svih litotipova (Student t-test; $df=10$; $p<0.05$).

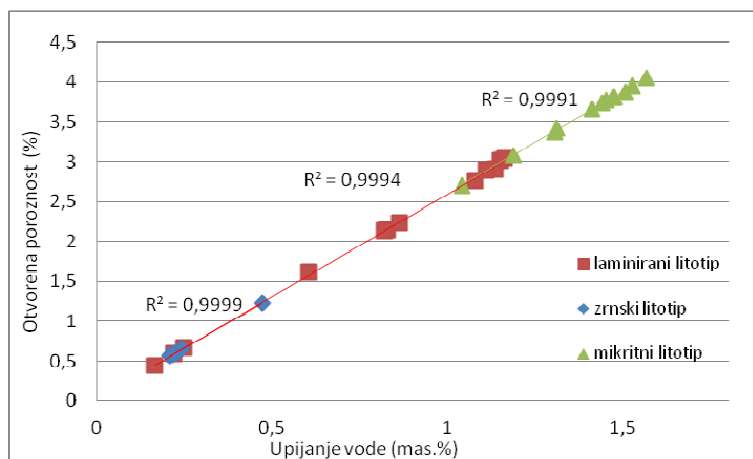
Zabilježena je vrlo visoka linearna korelacija za sve litotipove između otvorene poroznosti i upijanja vode (sl. 5.31). Svi uzorci zrnskog litotipa imaju vrijednosti upijanja manje od 0,5 mas. %. Srednja vrijednost upijanja mikritnog litotipa je 1,391 mas. %. Tri uzorka laminiranog litotipa imaju vrijednosti upijanja vode niže od 0,5 mas. %, dok su vrijednosti kod pet uzoraka nešto veće od 1 mas. %. Ostali uzorci imaju vrijednosti oko 0,8 mas. %.



S1.5.29. Grafički prikaz upijanja vode (mas.%) u odnosu na vrijeme (h).



S1.5.30. Box plot dijagram upijanja vode (mas.%) za sva tri litotipa (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).



S1.5.31. Grafički prikaz korelacije između otvorene poroznosti (%) i upijanja vode (mas. %).

5.2.3. Kapilarno upijanje vode

Uzorci su bili podvrgnuti kapilarnom upijanju vode u razdoblju od 7 dana. S obzirom na izraženu laminaciju mikritnog i laminiranog litotipa ispitivanje je obavljeno na različito orijentiranim uzorcima. Laminacija u uzorcima je bila orijentirana paralelno i okomito na smjer kapilarnog izdizanja vode. Srednje vrijednosti ispitivanja kapilarnog upijanja vode prikazane su u tablici 5.9.

Tablica 5.9. Srednje vrijednosti ispitivanja kapilarnog upijanja vode.

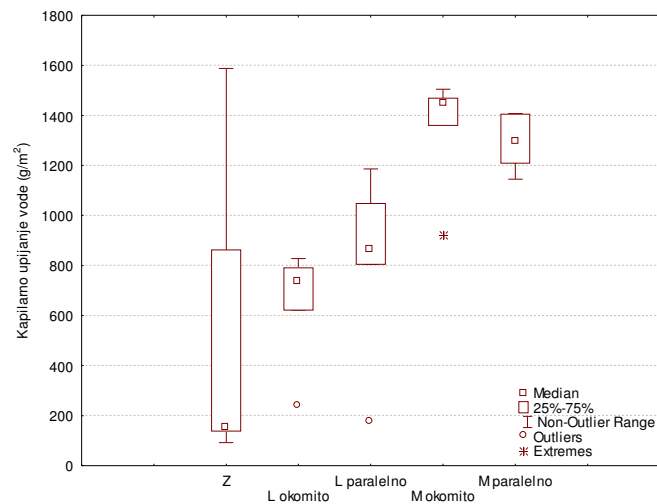
Kapilarno upijanje vode nakon 7 dana	Broj uzoraka	Masa upijene vode (g)	Kapilarno upijanje vode (g/m^2)	Koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja (%)
Zrnski litotip	6	0,82	497,84	-
Laminirani litotip okomito	6	1,07	657,68	20
Laminirani litotip paralelno	6	1,34	825,6	
Mikritni litotip okomito	6	2,19	1357,7	5
Mikritni litotip paralelno	6	2,08	1294,5	

Zabilježene su razlike u kapilarnom upijanju vode kod tri litotipa (tablica 5.9). Nakon 7 dana uzorci mikritnog litotipa su količinski kapilarno upili 3 puta više vode od zrnskog i 2 puta više od laminiranog. Uzorci mikritnog litotipa imaju vrijednosti kapilarnog upijanja veće od $1000 \text{ g}/\text{m}^2$, odnosno oko 2 g vode. Uzorci laminiranog litotipa imaju vrijednosti između zrnskog i mikritnog. Izračunao se koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja vode odnosno omjer kapilarnog upijanja vode u dva različita smjera. Koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja vode laminiranog litotipa iznosi 20 %, dok je kod mikritnog 4 puta manji te iznosi 5 % (tablica 5.9). Uzorci laminiranog litotipa u kojima je laminacija bila orijentirana paralelno smjeru kapilarnog izdizanja vode upili su 1,34 g vode (tablica 5.9). Uzorci u kojima je laminacija bila orijentirana okomito na smjer kapilarnog izdizanja vode upili su 0,27 g manje vode. Za razliku od laminiranog litotipa kod mikritnog obje orijentacije laminacije prema smjeru kapilarnog izdizanja gotovo podjednako upijaju (tablica 5.9).

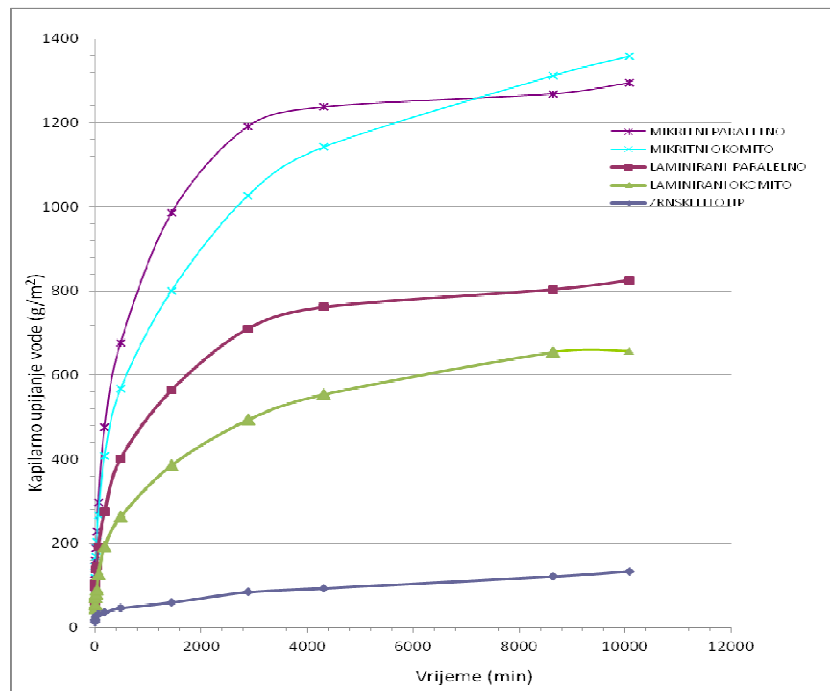
Kapilarno upijanje vode nakon 168 h za sve uzorke prikazano je na slici 5.32. Za laminirani i mikritni litotip kao i između zrnskog i laminiranog litotipa kod oba položaja kapilarnog upijanja vode nije utvrđena statistički značajna razlika. Međutim statistički je

značajna razlika između laminiranog i mikritnog litotipa, kao i između zrnskog i mikritnog litotipa (Student t-test; $df = 10$; $p < 0.05$).

Na apscisi grafikona (sl. 5.33) je prikazano vrijeme potrebno za upijanje vode izraženo u minutama, dok je na ordinati prikazana količina kapilarno upijene vode u gramima po metru kvadratnom (g/m^2). Uzorci tri litotipa pokazuju znatne razlike u vrijednostima kapilarno upijene vode. Svi uzroci su količinski kapilarno najviše vode upili u prvih 48 h.



Sl.5.32. *Box plot* dijagram kapilarnog upijanja (g/m^2) vode (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).



Sl.5.33. Grafički prikaz kapilarnog upijanja vode (g/m^2) u odnosu na vrijeme (min).

5.2.4. Sušenje kapilarno zasićenih uzoraka

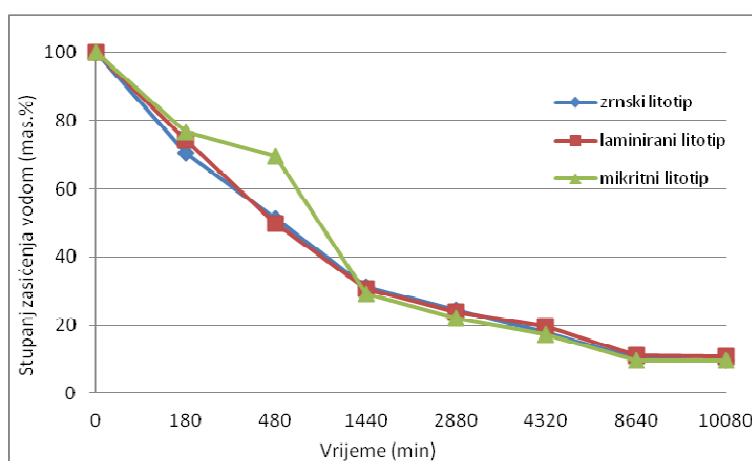
Nakon kapilarnog upijanja vode mjereni su vrijeme i obim sušenja uzoraka. Uzorci su sušeni na sobnoj temperaturi kroz 7 dana. Uzorci su bili slobodni da se sa svih strana mogu istovremeno sušiti. Srednje vrijednosti ispitivanja sušenja kapilarno zasićenih uzoraka prikazane su u tablici 5.10.

Rezultati sušenja kapilarno zasićenih uzoraka su prikazani grafički (sl. 5.34). U prvom danu tri litotipa su izgubila oko 70 % od ukupno kapilarno upijene vode. Nakon 7 dana sušenja u svim uzorcima je ostalo još oko 10 % kapilarno upijene vode, odnosno 90 % vode je osušeno. Uzorci zrnskog litotipa su prosječno izgubili 0,77 g kapilarno upijene vode, laminirani 1,1 g i mikritni 1,92 g vode (tablica 5.10).

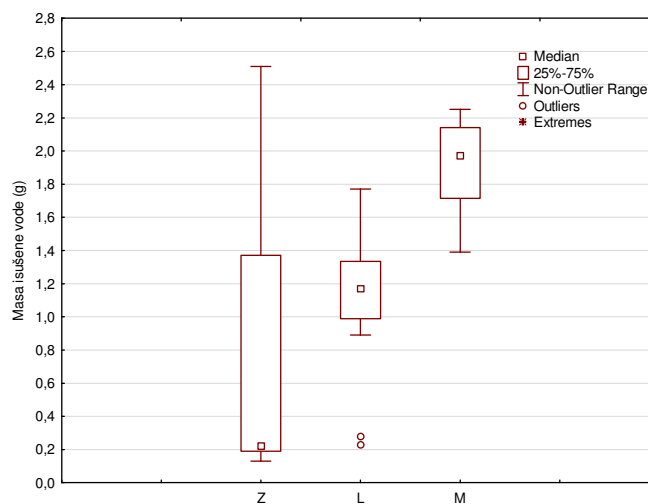
Uzorci zrnskog litotipa pokazuju najveći raspon vrijednosti mase isušene vode. Mikritni litotip pokazuje uski raspon vrijednosti mase isušene vode (sl. 5.35). Utvrđena je statistički značajna razlika između zrnskog i mikritnog litotipa, kao i između laminiranog i mikritnog litotipa (Student t-test; $df = 10$; $p < 0.05$). Između zrnskog i laminiranog litotipa nije nađena statistički značajna razlika.

Tablica 5.10. Srednje vrijednosti stupnja zasićenja vodom nakon sušenja kapilarno zasićenih uzoraka (n je broj uzoraka).

Sušenje kapilarno zasićenih uzoraka kroz 7 dana	Zrnski litotip n=6	Laminirani litotip n=6	Mikritni litotip n=6
Masa isušene vode (g)	0,77	1,1	1,92
Masa vode koja je ostala u uzorcima (g)	0,04	0,1	0,2
Stupanj zasićenja vodom (mas.%)	10	11	10



S1.5.34. Grafički prikaz stupnja zasićenja vodom (mas.%) nakon sušenja kapilarno zasićenih uzoraka u odnosu na vrijeme (min).



S1.5.35. Box plot dijagram mase isušene vode nakon kapilarnog upijanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.5. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka

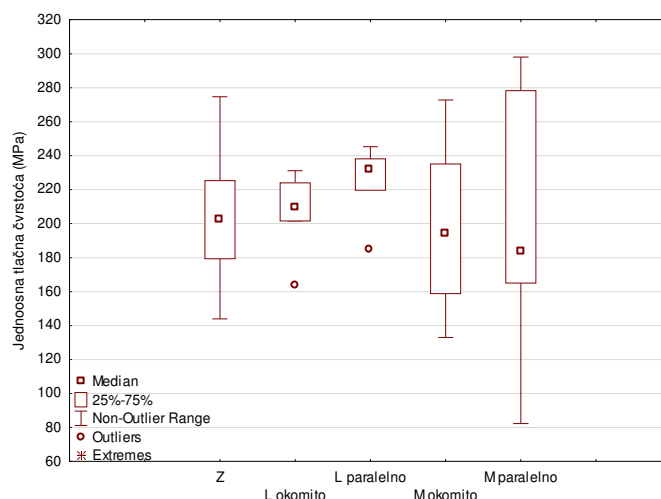
Tlačna čvrstoća je određivana na suhim i vodom zasićenim uzorcima te na onima koji su ispitivani na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Određivana je na zrnskom, mikritnom i laminiranom litotipu. Uzorci mikritnog i laminiranog litotipa bili su orijentirani na dva načina: sila djeluje okomito i paralelno s laminacijom (sl. 4.5).

5.2.5.1. Jednoosna tlačna čvrstoća suhих uzoraka

Svi litotipovi pokazuju srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće oko 200 MPa (tablica 5.11). Uzorci laminiranog litotipa u kojima je laminacija bila orijentirana paralelno s djelovanjem sile pokazuju veće vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće od uzoraka u kojima je laminacija bila orijentirana okomito na djelovanje sile. Raspon vrijednosti tlačnih čvrstoća svih suhих uzoraka je od 82 do 298 MPa. Uzorci zrnskog i mikritnog litotipa pokazuju širok raspon vrijednosti tlačne čvrstoće, dok kod laminiranog litotipa raspon je od 201 do 245 Mpa (sl. 5.36). Nije utvrđena statistički značajna razlika između svih litotipova.

Tablica 5.11. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće suhих uzoraka.

Jednoosna tlačna čvrstoća suhих uzoraka	Broj uzoraka	Čvrstoća uzoraka $\bar{\sigma}$ (MPa)
Zrnski litotip	6	204
Laminirani litotip sila djeluje okomito	6	206
Laminirani litotip sila djeluje paralelno	6	225
Mikritni litotip sila djeluje okomito	6	198
Mikritni litotip sila djeluje paralelno	6	198



SI.5.36. *Box plot* dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) suhих uzoraka (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.5.2. Jednoosna tlačna čvrstoća vodom zasićenih uzoraka

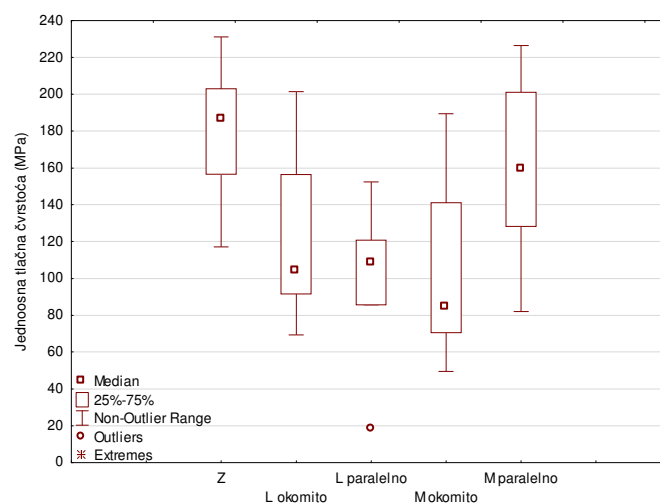
Uzorci nakon upijanja vode pri atmosferskom tlaku su korišteni za određivanje jednoosne tlačne čvrstoće. Veće vrijednosti čvrstoće pokazuju uzorci zrnskog litotipa. Uočljivo je veliko smanjenje tlačne čvrstoće vodom zasićenih (tablica 5.12) u odnosu na tlačnu čvrstoću suhих uzoraka (tablica 5.11). Uzorci laminiranog litotipa pokazuju smanjenje vrijednosti tlačne čvrstoće nakon upijanja vode do 50 % u odnosu na čvrstoću suhих uzoraka (koeficijent razmekšavanja < 0,75). Zrnski pokazuje 12 % manje čvrstoće.

Tablica 5.12. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće vodom zasićenih uzoraka i koeficijent razmekšavanja (obojene vrijednosti su manje od 0,75).

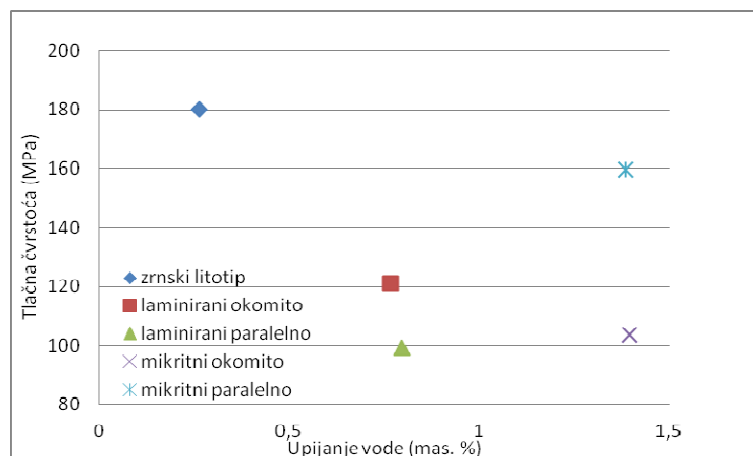
Jednoosna tlačna čvrstoća vodom zasićenih uzoraka	Broj uzoraka	Čvrstoća uzoraka $\bar{\sigma}$ (MPa)	Koeficijent razmekšavanja
Zrnski litotip	6	180	0,88
Laminirani litotip sila djeluje okomito	6	121	0,57
Laminirani litotip sila djeluje paralelno	6	115	0,43
Mikritni litotip sila djeluje okomito	6	103	0,5
Mikritni litotip sila djeluje paralelno	6	159	0,83

Raspon vrijednosti tlačne čvrstoće svih vodom zasićenih uzoraka je od 70 do 230 MPa (sl. 5.37). Jedan uzorak laminiranog litotipa ima vrijednost 19 MPa, te je kod tog uzorka došlo do pucanja duž diskontinuiteta (stilolita). Uski raspon vrijednosti imaju uzorci laminiranog litotipa i to oni u kojima je laminacija orijentirana paralelno djelovanju sile. Međutim, uzorci mikritnog litotipa isto orijentirani pokazuju širok raspon vrijednosti tlačne čvrstoće od 80 do 226 MPa. Nije utvrđena statistički značajna razlika između zrnskog i mikritnog litotipa kojem je laminacija bila orijentirana paralelno. Statistički značajna razlika je utvrđena između zrnskog i laminiranog litotipa te zrnskog i mikritnog litotipa kojemu je laminacija okomita na smjer djelovanja sile (Student t-test; $df=10$; $p<0.05$).

Prema dobivenim rezultatima probala se napraviti korelacija između srednjih vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće vodom zasićenih uzoraka (MPa) i upijanja vode (mas. %) (sl. 5.38). S povećanjem upijanja vode uzorci imaju manju jednoosnu tlačnu čvrstoću.



Sl.5.37. Box plot dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) vodom zasićenih uzoraka (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).



Sl.5.38. Grafički prikaz korelacije između srednjih vrijednosti tlačne čvrstoće (MPa) vodom zasićenih uzoraka i upijanja vode (mas. %).

5.2.5.3. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli

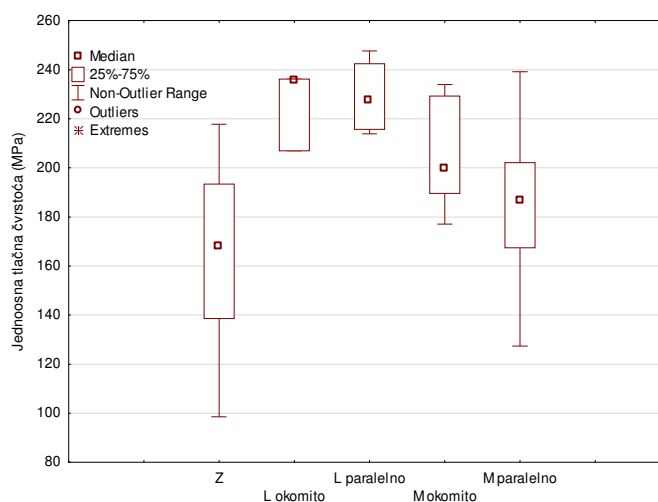
Uzorci nakon 15-tog ciklusa ispitivanja postojanosti na djelovanje kristalizacije soli su podvrgnuti određivanju jednoosne tlačne čvrstoće (tablica 5.13). Uzorci zrnskog litotipa pokazuju širok spektar vrijednosti čvrstoće od 98 do 217 MPa (sl. 5.39). Sedam uzoraka laminiranog litotipa koji su bili podvrgnuti ispitivanju tlačne čvrstoće nakon kristalizacije soli pokazuju uzak raspon vrijednosti od 206 do 247 MPa. Uzorci mikritnog litotipa pokazuju vrijednosti od 127 do 239 MPa. Obje prethodno navedene vrijednosti pripadaju uzorcima kojima je laminacija orijentirana paralelno sa smjerom djelovanja sile.

Srednja vrijednost tlačne čvrstoće zrnskog litotipa nakon kristalizacije soli (tablica 5.13) niža je u odnosu na čvrstoću suhih i vodom zasićenih uzoraka (tablice 5.11; 5.12). Uzorci laminiranog i mikritnog litotipa pokazuju veće vrijednosti od vrijednosti tlačne čvrstoće vodom zasićenih uzoraka (tablica 5.12). Uzorci laminiranog i mikritnog litotipa u kojima je laminacija orijentirana okomito na smjer djelovanja sile pokazuju veće vrijednosti od vrijednosti suhih uzoraka. Uzorci mikritnog litotipa u kojima je laminacija orijentirana paralelno sa smjerom djelovanja sile imaju niže vrijednosti od suhih uzoraka.

Kod mikritnog litotipa nije utvrđena statistički značajna razlika tlačne čvrstoće kod dvije orijentacije uzoraka. Međutim statistički značajna razlika je utvrđena između zrnskog i laminiranog litotipa s paralelnom laminacijom, kao i između zrnskog i mikritnog litotipa s okomitom laminacijom (Student t-test; $df=6$; $p<0.05$).

Tablica 5.13. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i koeficijent čvrstoće uzoraka nakon kristalizacije soli.

Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 15 ciklusa kristalizacije soli	Broj uzoraka	Čvrstoća uzoraka $\bar{\sigma}$ (MPa)	Koeficijent čvrstoće
Zrnski litotip	6	164	0,79
Laminirani litotip sila djeluje okomito	3	226	1,09
Laminirani litotip sila djeluje paralelno	4	229	1,01
Mikritni litotip sila djeluje okomito	5	205	1,03
Mikritni litotip sila djeluje paralelno	6	184	0,92



Sl.5.39. Box plot dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) uzoraka nakon kristalizacije soli (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.5.4. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 55-tog ciklusa smrzavanja

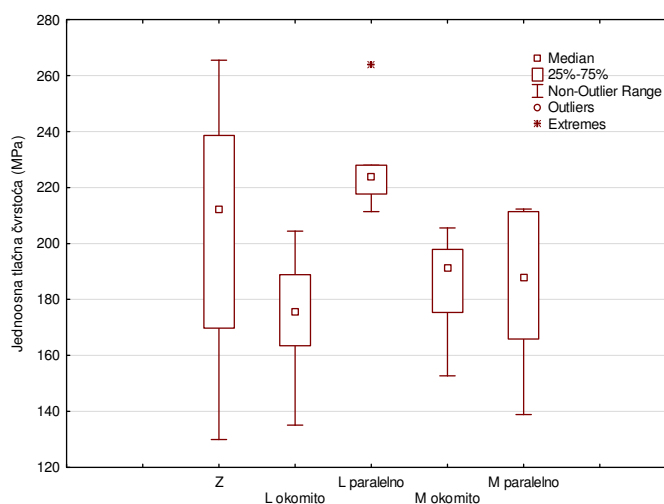
Nakon 55 ciklusa ispitivanja postojanosti na smrzavanje uzorci su podvrgnuti određivanju jednoosne tlačne čvrstoće (tablica 5.14). Uzorci zrnskog litotipa imaju gotovo iste vrijednosti tlačne čvrstoće kao i suhi (tablice 5.11). Uzorci mikritnog litotipa imaju manje vrijednosti od suhih (tablica 5.11). Svi uzorci imaju veće vrijednosti tlačne čvrstoće od vodom zasićenih (tablica 5.12).

Uzorci zrnskog litotipa pokazuju širok raspon vrijednosti tlačne čvrstoće od 130 do 265 MPa (sl. 5.40). Laminirani litotip i to uzorci kojima je laminacija orijentirana paralelno

smjeru djelovanja sile pokazuju uzak spektar vrijednosti. Uzorci mikritnog litotipa kojima je laminacija orijentirana paralelno smjeru djelovanja sile pokazuju široki spektar vrijednosti. Utvrđena je statistički značajna razlika kod laminiranog litotipa za obje orijentacije (Student t-test; $df=10$; $p<0.05$).

Tablica 5.14. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i koeficijent čvrstoće uzoraka nakon smrzavanja.

Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 55 ciklusa smrzavanja	Broj uzoraka	Čvrstoća uzoraka $\bar{\sigma}$ (MPa)	Koeficijent čvrstoće
Zrnski litotip	6	204	1
Laminirani litotip sila djeluje okomito	5	173	0,86
Laminirani litotip sila djeluje paralelno	6	228	1,01
Mikritni litotip sila djeluje okomito	6	185	0,93
Mikritni litotip sila djeluje paralelno	6	183	0,92



Sl.5.40. *Box plot* dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) uzoraka nakon smrzavanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

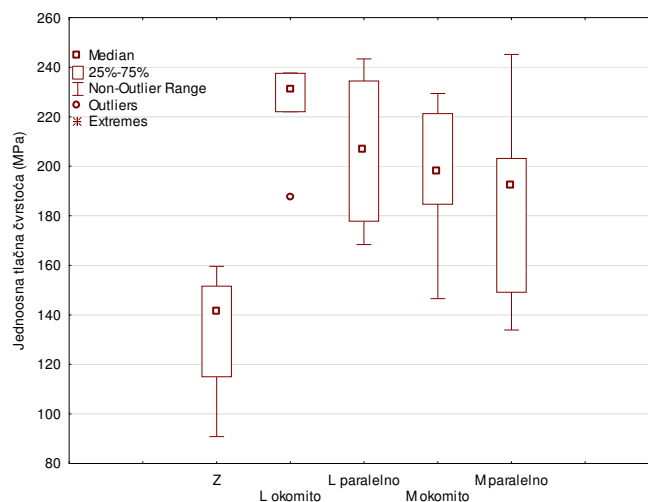
5.2.5.5. Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 20-tog ciklusa toplinske promjene

Uzorci nakon 20-tog ciklusa postojanosti na djelovanje toplinske promjene su podvrgnuti određivanju jednoosne tlačne čvrstoće (tablica 5.15). Uzorci zrnskog litotipa pokazuju niske vrijednosti (133 MPa). Niže su od vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka zrnskog litotipa nakon sušenja, upijanja vode, smrzavanja i kristalizacije soli. Uzorci laminiranog litotipa u kojima je laminacija orijentirana okomito na smjer djelovanja sile pokazuju visoke vrijednosti i uski raspon vrijednosti (sl. 5.41). Također svi uzorci, osim zrnskih, imaju veće vrijednosti tlačne čvrstoće od vodom zasićenih (tablica 5.12).

Tablica 5.15. Srednje vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i koeficijent čvrstoće uzoraka nakon toplinske promjene.

Jednoosna tlačna čvrstoća uzoraka nakon 20 ciklusa toplinske promjene	Broj uzoraka	Čvrstoća uzoraka σ (MPa)	Koeficijent čvrstoće
Zrnski litotip	4	133	0,65
Laminirani litotip sila djeluje okomito	6	223	1,08
Laminirani litotip sila djeluje paralelno	5	206	0,91
Mikritni litotip sila djeluje okomito	6	196	1
Mikritni litotip sila djeluje paralelno	5	184	0,92

Statistički nije utvrđena značajna razlika tlačne čvrstoće nakon djelovanja toplinske promjene između uzoraka različitog položaja laminacije za laminirani i mikritni litotip. Međutim statistički je izražena razlika u tlačnoj čvrstoći između zrnskog i laminiranog litotipa, te između zrnskog i mikritnog litotipa kada je sila bila okomita na laminaciju (Student t-test; $df=6$; $p<0.05$).



Sl.5.41. *Box plot* dijagram jednoosne tlačne čvrstoće (MPa) uzoraka nakon toplinske promjene (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.5.6. Indeks anizotropije jednoosne tlačne čvrstoće

Prema prethodno prikazanim rezultatima izračunat je indeks anizotropije jednoosne tlačne čvrstoće. Indeks je izračunat za suhe, vodom zasićene i za uzorke nakon određivanja postojanosti na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene (tablica 5.16). Indeks anizotropije jednoosne tlačne čvrstoće kod uzoraka laminiranog i mikritnog litotipa je izračunat prema formuli 4-8, a za zrnski litotip prema formuli 4-9 (poglavlje 4.3.6).

Uzorci laminiranog litotipa pokazuju veće vrijednosti tlačne čvrstoće kod paralelne orijentacije u odnosu na okomitu orijentaciju laminacije prema djelovanju sile. Prema rezultatima (tablica 5.16) indeks navedenih uzoraka se nakon upijanja vode, smrzavanja i toplinske promjene smanjio, a nakon kristalizacije soli povećao. Uzorci mikritnog litotipa pokazuju veće vrijednosti tlačne čvrstoće pri okomitoj orijentaciji u odnosu na paralelnu orijentaciju. Indeks anizotropije tlačne čvrstoće mikritnog litotipa se značajno ne mijenja s ciklusima kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene, ali se kod vodom zasićenih uzoraka povećao za 60 %. Kod uzoraka zrnskog litotipa indeks raste s ciklusima kristalizacije soli i smrzavanja dok kod ciklusa toplinske promjene pada.

Tablica 5.16. Indeks anizotropije tlačne čvrstoće uzoraka.

Indeks anizotropije tlačne čvrstoće uzoraka	Suho	Upijanje vode	Kristalizacija soli	Smrzavanje	Toplinske promjene
Zrnski litotip	1,91	1,97	2,04	2,21	1,76
Laminirani litotip	1,09	0,82	1,32	1,01	0,92
Mikritni litotip	1,00	1,54	0,99	0,90	0,94

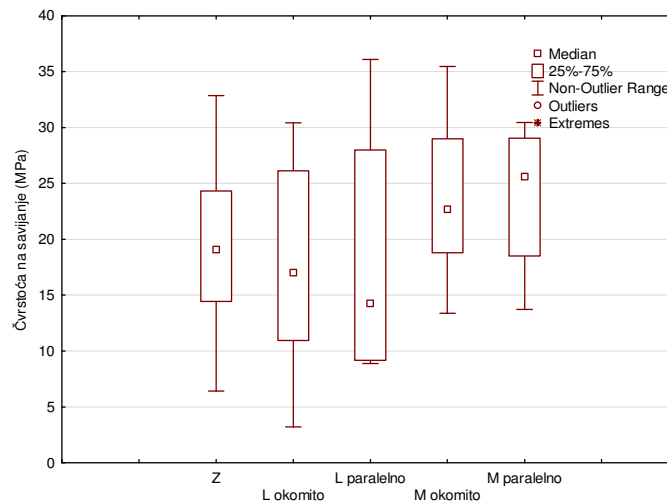
5.2.6. Čvrstoća uzoraka na savijanje

Suhi uzorci, oblika prizme, bili su podvrgnuti ispitivanju čvrstoće na savijanje. Čvrstoća je posebno određivana na uzorcima mikritnog, zrnskog i laminiranog litotipa. Na uzorcima mikritnog i laminiranog litotipa čvrstoća na savijanje je određivana da sila djeluje okomito i paralelno s laminacijom (sl. 4.6). U tablici 5.17 je prikazan broj uzoraka i srednje vrijednosti čvrstoće na savijanje suhih uzoraka.

Vrijednosti čvrstoće na savijanje su oko 10 puta manje od vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće suhih uzoraka (tablica 5.11). Mikritni litotip, bez obzira na orijentaciju laminacije prema smjeru djelovanja sile, pokazuje srednje vrijednosti čvrstoće od 23 MPa. Vrijednosti zrnskog litotipa su nešto niže i iznose 19 MPa. Uzorci laminiranog litotipa imaju vrijednosti 17 odnosno 19 MPa. Prema rezultatima iz tablice 5.17 nižu vrijednost imaju oni uzorci kod kojih je laminacija bila orijentirana okomito na smjer djelovanja sile. Uzorci ne pokazuju pravilnost ili grupiranje vrijednosti čvrstoće na savijanje već je rasap vrijednosti znatan od 3 do 36 MPa. Obje krajnje vrijednosti pripadaju laminiranom litotipu. Uzorak laminiranog litotipa koji ima vrijednost čvrstoće na savijanje u iznosu od 3 MPa je puknuo po diskontinuitetu (mikropukotini). Prema *box plot* dijagramu (sl. 5.42) uočljivo je da uzorci pokazuju širok raspon vrijednosti čvrstoće na savijanje. Uzorci mikritnog litotipa kojima sila djeluje paralelno ravninama laminacije imaju slične vrijednosti raspona čvrstoće na savijanje. To se može tumačiti tako da je mikritni litotip u pravilu homogen odnosno da primjese drugačijeg sastava koje se pojavljuju u njemu kao vrlo tanke i/ili isprekidane lamine ne narušavaju njegova osnovna primarna svojstva. Uzorci laminiranog litotipa na koje je sila djelovala paralelno ravninama laminacije imaju širok raspon vrijednosti čvrstoće na savijanje. Nije utvrđena statistički značajna razlika između uzoraka zrnskog, mikritnog i laminiranog litotipa.

Tablica 5.17. Srednje vrijednosti čvrstoće uzoraka na savijanje.

	Broj uzoraka	Čvrstoća na savijanje (MPa)
Zrnski litotip	10	19
Laminirani litotip sila djeluje okomito	10	17
Laminirani litotip sila djeluje paralelno	10	19
Mikritni litotip sila djeluje okomito	10	23
Mikritni litotip sila djeluje paralelno	10	23



Sl.5.42. Box plot dijagram čvrstoće uzoraka na savijanje (MPa) (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.7. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz različito tretirane uzorke

Određena je brzina prolaza ultrazvučnih valova (UZV) kroz uzorke zrnskog, laminiranog i mikritnog litotipa u tri različita smjera X, Y i Z. Smjerovi X i Y su paralelni s laminacijom, dok je Z okomit (sl. 4.7 b). Brzina prolaza ultrazvučnih valova je određivana na suhim i vodom zasićenim te na uzorcima koji su bili podvrgnuti određivanju postojanosti na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene.

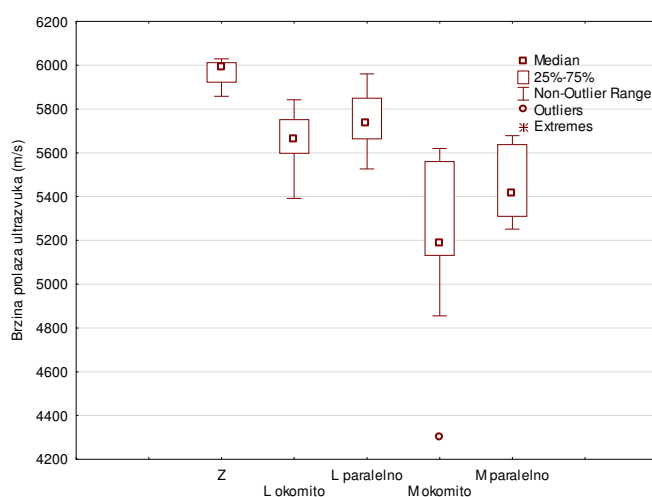
5.2.7.1. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz suhe uzorke

Suhi uzorci zrnskog litotipa pokazuju veće, a uzorci mikritnog manje brzine prolaza UZV-a (tablica 5.18). Brzina prolaza UZV-a kod svih litotipova mjerena paralelno s laminacijom je veća od brzine mjerene okomito.

Uzorci zrnskog litotipa pokazuju uski raspon vrijednosti brzine UZV-a (sl. 5.43). Kod uzoraka laminiranog i mikritnog litotipa nije zabilježena statistički značajna razlika između okomitog i paralelnog smjera prolaza UZV-a. Međutim statistički je značajna razlika između laminiranog i mikritnog litotipa promatrajući oba smjera prolaza ultrazvučnih valova. Navedeni testovi su napravljeni na svim uzorcima ($df=21$). Statistički značajna razlika je utvrđena između zrnskog i mikritnog litotipa te između zrnskog i laminiranog litotipa (Student t-test; $df=6$; $p<0.05$).

Tablica 5.18. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz suhe uzorke.

Suhi uzorci	Broj uzoraka	Brzina UZV (m/s)
Zrnski litotip	6	5967
Laminirani litotip - okomito	12	5662
Laminirani litotip - paralelno		5749
Mikritni litotip - okomito	11	5188
Mikritni litotip - paralelno		5441



Sl.5.43. Box plot dijagram brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz suhe uzorke (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

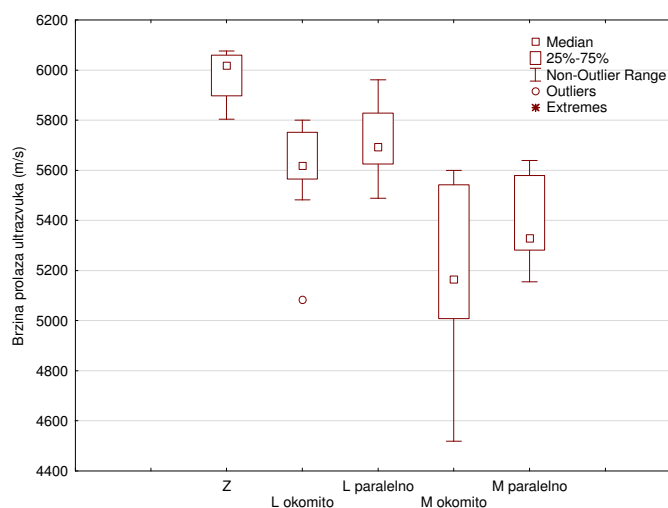
5.2.7.2. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz vodom zasićene uzorke

Brzine prolaza UZV-a kroz vodom zasićene uzorke (tablica 5.19) ne razlikuju se značajno u odnosu na suhe (tablica 5.18). Zrnski litotip pokazuje veće brzine prolaza UZV-a kroz uzorke, a mikritni niže. Brzina prolaza UZV-a mjerena paralelno laminaciji veća je od brzine mjerene okomito.

Uzorci mikritnog litotipa pokazuju široki raspon vrijednosti brzina prolaza UZV-a, a uzorci laminiranog uski raspon vrijednosti (sl. 5.44). Statistički nije utvrđena značajna razlika između okomitog i paralelnog smjera prolaza ultrazvučnih valova kroz vodom zasićene uzorke laminiranog litotipa. Naprotiv, statistički značajna razlika je zabilježena između vodom zasićenog laminiranog i mikritnog litotipa. (Student t-test; $df=22$; $p<0.05$). Također je statistički dobivena značajna razlika između vodom zasićenog zrnskog i laminiranog litotipa te između zrnskog i mikritnog litotipa.

Tablica 5.19. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz vodom zasićene uzorke.

Vodom zasićeni uzorci	Broj uzoraka	Brzina UZV (m/s)
Zrnski litotip	4	5979
Laminirani litotip - okomito	12	5603
Laminirani litotip - paralelno		5725
Mikritni litotip - okomito	11	5167
Mikritni litotip - paralelno		5392



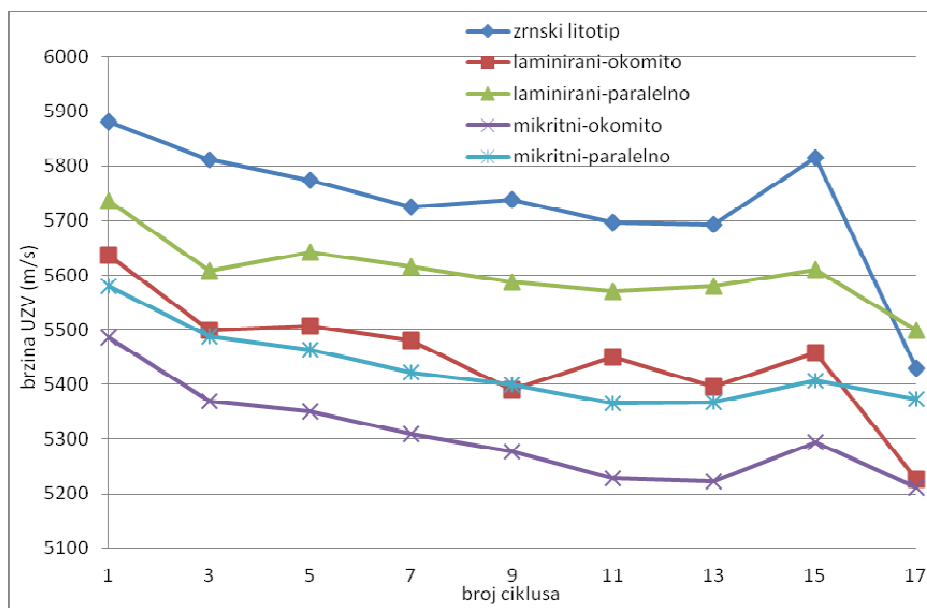
Sl.5.44. Box plot dijagram brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz vodom zasićene uzorke (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.7.3. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke tijekom određivanja postojanosti na kristalizaciju soli

Nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli svi uzorci pokazuju smanjenje brzine prolaza UZV-a u odnosu na početnu (tablica 5.20). Zrnski litotip pokazuju veće vrijednosti smanjenja brzine. Laminirani i mikritni litotip kojima je smjer prolaza UZV-a okomit na laminaciju pokazuju manje vrijednosti smanjenja. Na slici 5.45. je grafički prikazana promjena brzine UZV-a kroz uzorke za vrijeme ciklusa kristalizacije soli. Brzina prolaza UZV-a se mjerila svaki drugi ciklus na suhim uzorcima. Nakon 15-tog ciklusa uzorci su isprani od soli i osušeni te im se tada mjerila brzina. Na prikazu je navedena kao brzina kod 17-tog ciklusa. Uzorci zrnskog litotipa pokazuju veće vrijednosti brzine prolaza UZV-a, a uzorci mikritnog manje. Između ciklusa zabilježene su vrlo visoke korelacije između $r_s = 0.766$ do 0.933 ; $p < 0.05$ (tablica 5.21). Međutim svi uzorci pokazuju široki spektar razlike u brzini prije i poslije ciklusa kristalizacije soli (sl. 5.46). Zrnski litotip pokazuje razlike u brzini od 134 do 687 m/s, što je potvrđeno i statističkom analizom, prema kojoj su razlike značajne (Student t-test; $df=10$; $p < 0.05$). Također statistički je značajna razlika između mikritnih uzoraka okomitog položaja prije i nakon kristalizacije. Kod laminiranog litotipa za oba položaja prije i nakon kristalizacije, te između uzoraka mikritnog litotipa prije i nakon kristalizacij za paralelni prolaz UZV-a nije nađena statistički značajna razlika. Isto tako statistička značajna razlika nije nađena ako usporedimo uzorke nakon kristalizacije između zrnskog te laminiranog i mikritnog ako je smjer prolaza UZV-a okomit, kao i u slučaju usporedbe između laminiranog i mikritnog litotipa nakon procesa kristalizacije sa smjerom prolaza UZV-a paralelno.

Tablica 5.20. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke prije i nakon ciklusa kristalizacije soli.

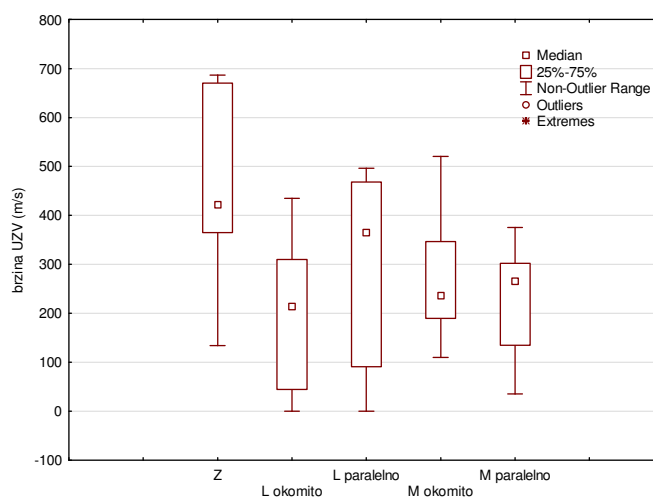
	Broj uzoraka	Brzina prije (m/s)	Brzina poslije (m/s)	Smanjenje brzine (%)
Zrnski litotip	6	5880	5430	-7,65
Laminirani litotip - okomito	7	5636	5226	-7,28
Laminirani litotip - paralelno	7	5736	5499	-4,13
Mikritni litotip - okomito	11	5487	5211	-5,02
Mikritni litotip - paralelno	11	5580	5374	-3,69



S1.5.45. Promjena brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz cikluse kristalizacije soli.

Tablica 5.21. Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) brzine UZV-a kroz cikluse kristalizacije. Zatamnjene vrijednosti označavaju značajnu korelaciju ($p < 0.05$).

Uzorci	Zrnski litotip	Laminirani okomito	Laminirani paralelno	Mikritni okomito	Mikritni paralelno
Zrnski litotip	1,00	0,77	0,80	0,87	0,80
Laminirani okomito	0,77	1,00	0,88	0,93	0,83
Laminirani paralelno	0,80	0,88	1,00	0,88	0,85
Mikritni okomito	0,87	0,93	0,88	1,00	0,93
Mikritni paralelno	0,80	0,83	0,85	0,93	1,00



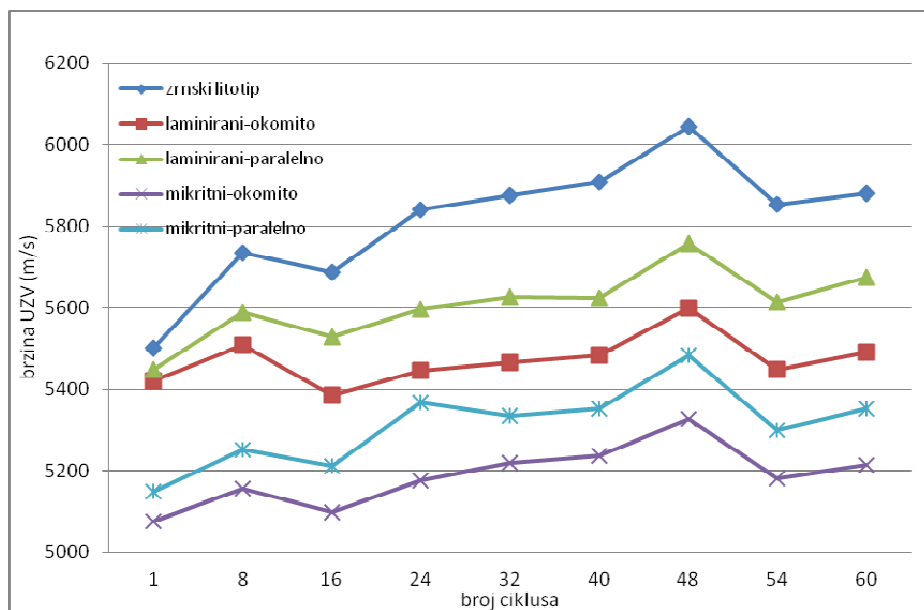
S1.5.46. Box plot dijagram smanjenja brzine UZV-a (m/s) nakon ciklusa kristalizacije soli (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.7.4. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke nakon određivanja postojanosti na smrzavanje

Nakon 55-tog ciklusa smrzavanja svi uzorci pokazuju povećanje brzine prolaza UZV-a u odnosu na početnu (tablica 5.22). Uzorci zrnskog litotipa pokazuju veći porast brzine. Na slici 5.47. je grafički prikazana promjena brzine UZV-a kroz cikluse smrzavanja. Brzina prolaza UZV-a se mjerila svaki osmi ciklus na vodom zasićenim uzorcima prije smrzavanja. Nakon 55-tog ciklusa uzorci su osušeni te im se tada mjerila brzina, a na prikazu se ta brzina navodi kao brzina kod 60-tog ciklusa. Uočljivo je osciliranje brzina uz tendenciju povećavanja kroz cikluse smrzavanja. Između ciklusa svih tipova uzoraka zabilježene su vrlo visoke korelacije, odnosno između $r_s = 0.550$ do 0.983 ; $p < 0.05$ (tablica 5.23). Svi uzorci osim zrnskog litotipa pokazuju uzak spektar vrijednosti razlike brzine prije i nakon ciklusa smrzavanja (sl. 5.48). Zabilježena je statistički značajna razlika brzine prolaza UZV-a prije i nakon ciklusa smrzavanja za zrnski i mikritni litotip (Student t-test; $df=10$; $p < 0.05$). Statistički značajna razlika je utvrđena između zrnskog litotipa s uzorcima laminiranog i mikritnog litotipa u kojima je brzina prolaza UZV-a usmjerena okomito na laminaciju. Za sve ostale slučajeve nije utvrđena statistički značajna razlika.

Tablica 5.22. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke prije i nakon ciklusa smrzavanja i odmrzavanja.

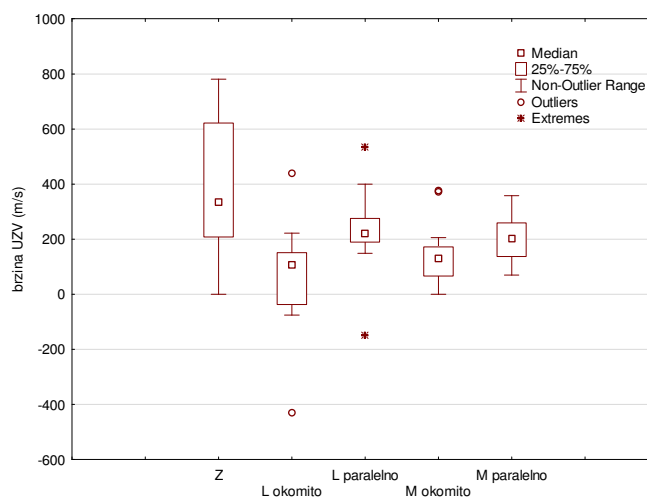
	Broj uzoraka	Brzina prije (m/s)	Brzina nakon (m/s)	Povećanje brzine (%)
Zrnski litotip	6	5501	5881	6,91
Laminirani litotip - okomito	12	5422	5490	1,26
Laminirani litotip - paralelno	12	5447	5676	4,19
Mikritni litotip - okomito	12	5075	5216	2,77
Mikritni litotip – paralelno	12	5150	5352	3,93



S1.5.47. Promjena brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz cikluse smrzavanja.

Tablica 5.23. Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) brzine UZV-a kroz cikluse smrzavanja. Zatamnjene vrijednosti označavaju značajnu korelaciju $p < 0.05$.

Uzorci	Zrnski litotip	Laminirani okomito	Laminirani paralelno	Mikritni okomito	Mikritni paralelno
Zrnski litotip	1,00	0,72	0,95	0,98	0,83
Laminirani okomito	0,72	1,00	0,72	0,68	0,55
Laminirani paralelno	0,95	0,72	1,00	0,93	0,78
Mikritni okomito	0,98	0,68	0,93	1,00	0,82
Mikritni paralelno	0,83	0,55	0,78	0,82	1,00



S1.5.48. Box plot dijagram razlike brzine UZV-a (m/s) prije i nakon ciklusa smrzavanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

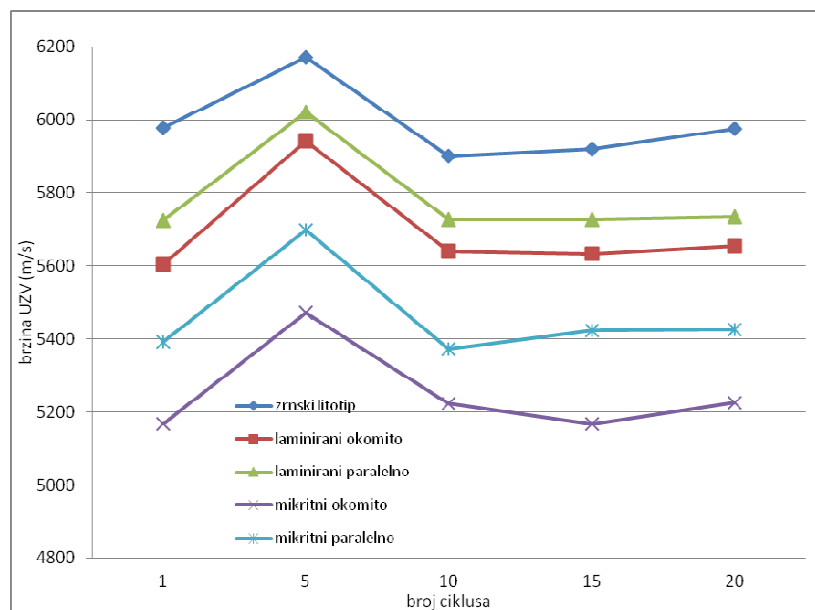
5.2.7.5. Brzina prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke nakon određivanja postojanosti na toplinske promjene

Uzorci nakon 20-tog ciklusa djelovanja toplinske promjene ne pokazuju značajne razlike brzine prolaza UZV-a u odnosu na početnu (tablica 5.24). Na slici 5.49 je grafički prikazana promjena brzine UZV-a kroz cikluse toplinske promjene. Brzina se mjerila svaki peti ciklus na vodom zasićenim uzorcima prije sušenja na 110°C. Uzorci zrnskog litotipa pokazuju veće vrijednosti brzine prolaza UZV-a, a mikritni manje. Najveći rast brzine pokazuju uzorci u kojima je smjer prolaza brzine okomit na laminaciju. Općenito mjerene brzine se značajno ne mijenjaju kroz cikluse. Kod svih uzoraka pri petom ciklusu ispitivanja je došlo do naglog povećanja brzine. Pri 10-tom ciklusu brzine su se vratile gotovo na početne. Zbog manjeg broja ciklusa odnosno podataka nisu između svih ciklusa uzoraka zabilježene statistički značajne korelacije. Statistički značajna korelacija je zabilježena između laminiranog litotipa za okomiti i paralelni prolaz UZV-a ($R_s = 0.974$), kao i između laminiranog - paralelni prolaz i mikritnog - okomiti prolaz ($r_s = 0.921$; $p < 0.05$) (tablica 5.25). Svi uzorci pokazuju široki spektar razlika u brzini prije i poslije ciklusa toplinske promjene (sl. 5.50).

Testovima značajnosti između serije uzoraka prije i nakon toplinske promjene samo je kod mikritnog litotipa prije i nakon obrade zabilježena statistički značajna razlika (Student t-test; $df = 20$; $p < 0.05$). Statistički značajna razlika postoji između laminiranog i mikritnog litotipa nakon toplinskog tretmana.

Tablica 5.24. Srednje vrijednosti brzine prolaza ultrazvučnih valova kroz uzorke prije i nakon ciklusa toplinskih promjena.

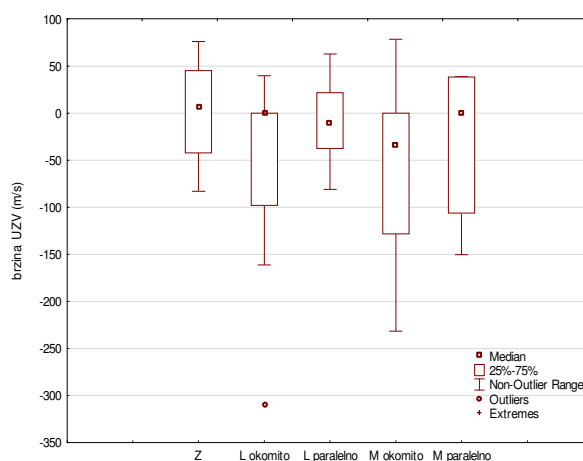
	Broj uzoraka	Brzina prije (m/s)	Brzina poslije (m/s)	Razlika brzine (%)
Zrnski litotip	4	5979	5977	0,02
Laminirani litotip - okomito	12	5603	5656	-0,94
Laminirani litotip - paralelno	12	5725	5734	-0,15
Mikritni litotip - okomito	11	5167	5225	-1,13
Mikritni litotip - paralelno	11	5392	5426	-0,64



S1.5.49. Promjena brzine prolaza UZV-a (m/s) kroz cikluse toplinskih promjena.

Tablica 5.25. Spearmanov koeficijent korelacije ranga (r_s) brzine UZV-a kroz cikluse toplinske promjene. Zاتمnjene vrijednosti označavaju značajnu korelaciju $p < 0.05$.

Uzorci	Zrnski litotip	Laminirani okomito	Laminirani paralelno	Mikritni okomito	Mikritni paralelno
Zrnski litotip	1,00	0,30	0,36	0,41	0,70
Laminirani okomito	0,30	1,00	0,97	0,97	0,70
Laminirani paralelno	0,36	0,97	1,00	0,92	0,82
Mikritni okomito	0,41	0,97	0,92	1,00	0,67
Mikritni paralelno	0,70	0,70	0,82	0,67	1,00



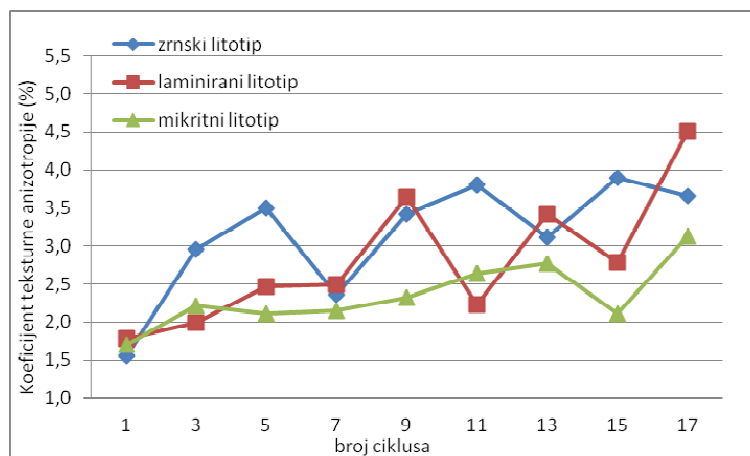
S1.5.50. Box plot dijagram razlike brzine UZV-a (m/s) prije i nakon ciklusa toplinskih promjena (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.2.7.6. Koeficijent teksturne anizotropije različito tretiranih uzoraka

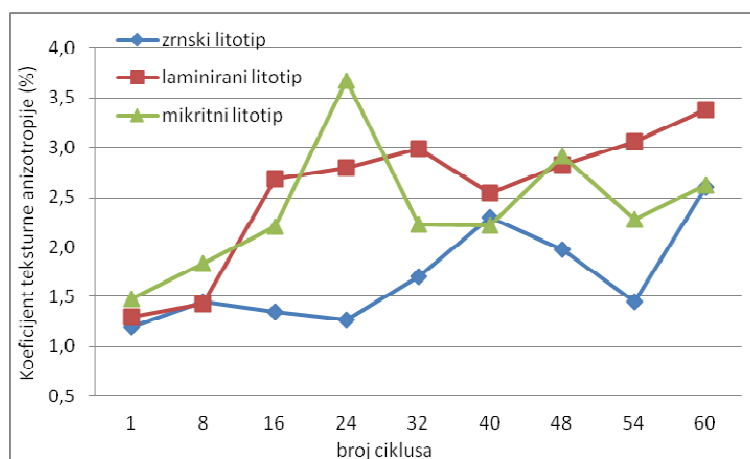
Mjerenjem brzine prolaza ultrazvučnih longitudinalnih valova u različitim smjerovima pokušao se utvrditi koeficijent teksturne anizotropije uzoraka (npr. nehomogenost uslijed laminacije) - sl. 4.7 b. Koeficijent je računat prema formuli 4-12 (poglavlje 4.3.8). Pokušala se utvrditi promjena koeficijenta teksturne anizotropije kroz cikluse kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene. Suhi uzorci pokazuju različite brzine u tri smjera sva tri litotipa (tablica 5.26). Određena je veća brzina UZV-a kroz uzorke laminiranog i mikritnog litotipa u smjeru paralelnom s laminacijom u odnosu na okomiti smjer. Također i kod uzoraka zrnskog litotipa uočena je razlika u brzini UZV-a u sva tri smjera. Ovaj podatak ukazuje na postojanje anizotropije i kod litotipova kod kojih je ona naizgled vidljiva (očita) no i kod zrnskog litotipa koji je naizgled homogen. Zbog toga je princip detaljnog ispitivanja uzoraka ovisno o teksturnoj anizotropiji uvelike opravdan. Na slikama 5.51, 5.52 i 5.53 je grafički prikazana promjena koeficijenta teksturne anizotropije kroz cikluse kristalizacije soli, smrzavanja i toplinske promjene. Uočava se promjena koeficijenta kroz cikluse. Općenito, koeficijent teksturne anizotropije svih uzoraka mjeren kroz cikluse kristalizacije soli oscilira uz lagano povećanje prema kraju ispitivanja, dakle provedena ispitivanja doprinose povećanju koeficijenta anizotropije. Kod smrzavanja koeficijenti svih uzorka pokazuju promjene uz porast prema kraju. Prema kraju 20-tog ciklusa toplinske promjene koeficijent anizotropije svih uzoraka se smanjuje.

Tablica 5.26. Koeficijent teksturne anizotropije suhih uzoraka.

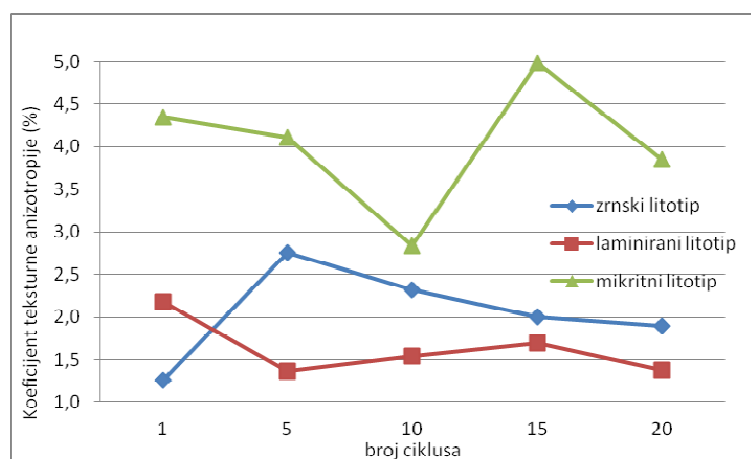
Teksturni koeficijent anizotropije uzoraka	Suhi uzorci
Zrnski litotip	1,17
Laminirani litotip	1,69
Mikritni litotip	1,57



Sl.5.51. Promjena koeficijenta teksturne anizotropije (%) uzoraka tijekom 15 ciklusa kristalizacije soli.



Sl.5.52. Promjena koeficijenta teksturne anizotropije (%) uzoraka tijekom 55 ciklusa smrzavanja.



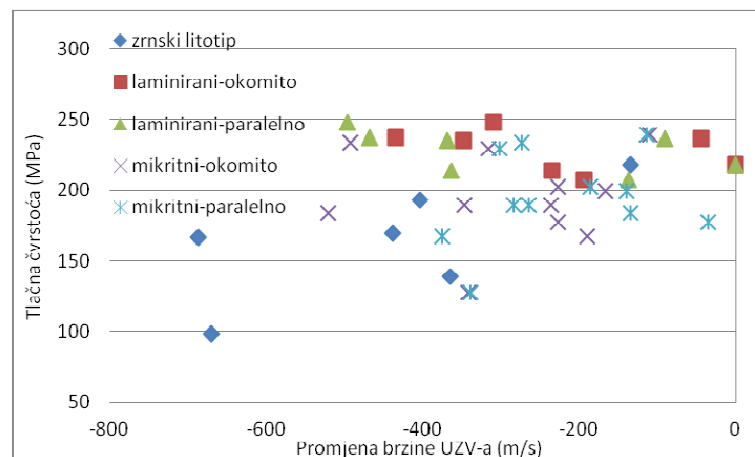
Sl.5.53. Promjena koeficijenta teksturne anizotropije (%) uzoraka tijekom 20 ciklusa toplinske promjene.

5.2.7.7. Korelacija između tlačne čvrstoće i promjene brzine prolaza UZV-a kroz uzorke

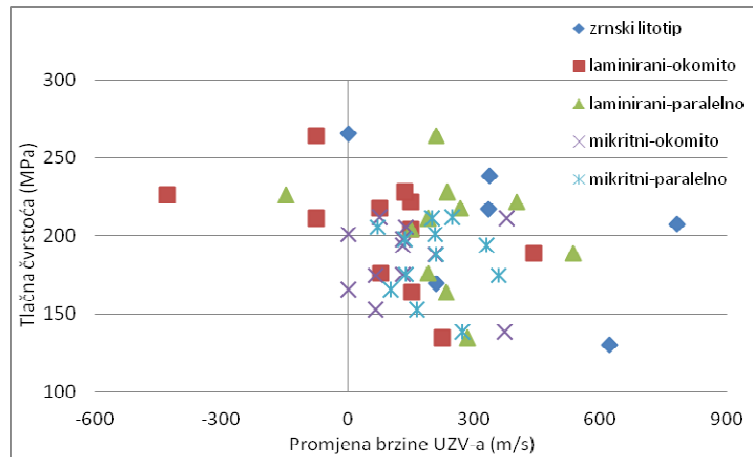
Prema dobivenim rezultatima napravljena je korelacija između jednoosne tlačne čvrstoće uzoraka (MPa) nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli i promjene brzine UZV-a (m/s) (sl. 5.54). Nakon 15-tog ciklusa svi uzorci pokazuju smanjenje brzine prolaza UZV-a (negativna vrijednost) u odnosu na početnu (tablica 5.20). Raspon vrijednosti smanjenje brzine UZV-a kod svih uzoraka je od 114 do 687 m/s (sl. 5.46), dok je raspon tlačne čvrstoće od 98 do 247 MPa (sl. 5.39).

Korelacija između jednoosne tlačne čvrstoće nakon 55 ciklusa smrzavanja i promjena brzine UZV-a je prikazana na sl. 5.55. Nakon 55-tog ciklusa smrzavanja četiri uzorka pokazuju smanjenje brzine (negativna vrijednost), dok ostali uzorci pokazuju povećanje brzine (pozitivna vrijednost) prolaza UZV-a u odnosu na početnu brzinu (tablica 5.22). Raspon vrijednosti promjene brzine UZV-a svih uzoraka je od -429 do 781 m/s (sl. 5.48) dok je raspon vrijednosti tlačne čvrstoće od 130 do 265 MPa (sl. 5.40).

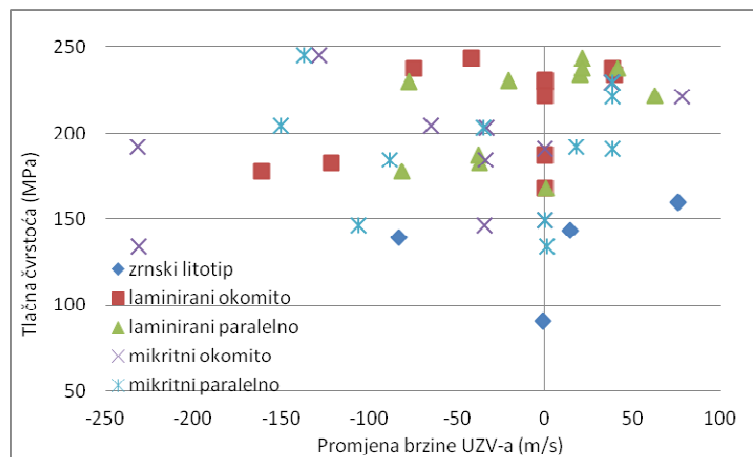
Korelacija između jednoosne tlačne čvrstoće nakon 20-tog ciklusa toplinske promjene i promjene brzine UZV-a je prikazana na sl. 5.56. Većina uzoraka nakon 20-tog ciklusa pokazuju lagano smanjenje brzine prolaza UZV-a (negativne vrijednosti) u odnosu na početnu (tablica 5.24). Svi uzorci pokazuju vrijednosti tlačne čvrstoće od 91 do 243 MPa (sl. 5.41), a vrijednosti promjene brzine prolaza UZV-a od -232 do 78 m/s (sl. 5.50).



Sl.5.54. Grafički prikaz korelacije između tlačne čvrstoće (MPa) nakon 15 ciklusa kristalizacije soli i promjene brzine UZV-a (m/s).



Sl.5.55. Grafički prikaz korelacije između tlačne čvrstoće (MPa) nakon 55 ciklusa smrzavanja i promjene brzine UZV-a (m/s).



Sl.5.56. Grafički prikaz korelacije između tlačne čvrstoće (MPa) nakon 20 ciklusa toplinske promjene i promjene brzine UZV-a (m/s).

5.2.8. Otpornost na habanje

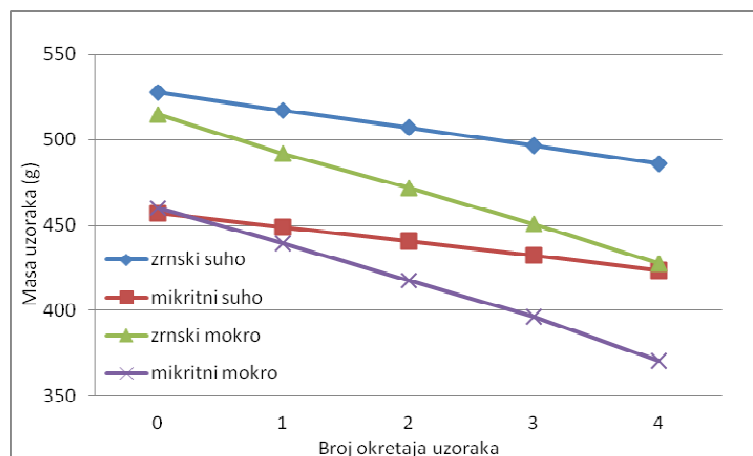
Ispitivanje otpornosti na habanje metodom prema Böhmeu posebno se provelo na uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa. Ispitivanje je provedeno na suhim te vodom zasićenim uzorcima nakon sedam dana potapanja u vodi. Habanje u suhim i mokrim uvjetima nije provedeno na istim uzorcima. U ovom radu habanje se odredilo na 3 uzorka (tablica 5.27), iako je u normi navedeno da je minimalan broj uzoraka za ispitivanje 6 (tablica 5.6). U tablici 5.27 je naveden broj uzoraka, srednja vrijednost volumnog gubitka materijala pri habanju te srednja vrijednost razlike u debljini uzoraka prije i nakon habanja.

Tablica 5.27. Otpornost na habanje prema Böhmeu.

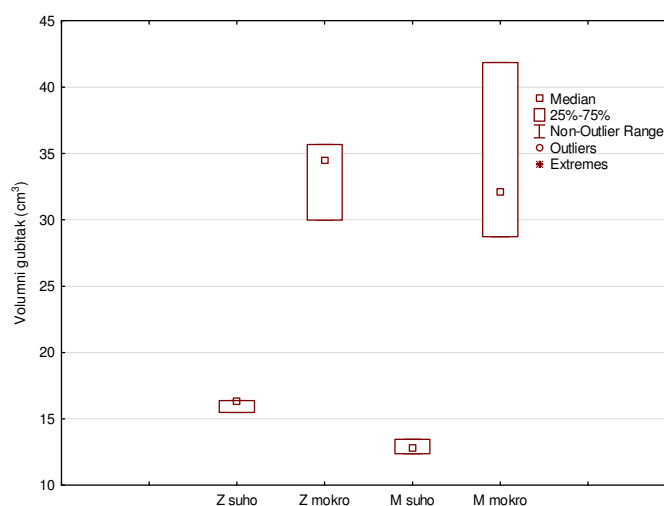
Uzorci	Stanje uzoraka	Broj uzoraka	Volumni gubitak materijala (cm ³ /50cm ²)	Razlika u debljini (mm)
Zrnski litotip	suho	3	16,07	-3,3
	mokro	3	33,38	-6,6
Mikritni litotip	suho	3	12,89	-2,3
	mokro	3	34,23	-7,6

Suhi uzorci mikritnog litotipa u prosjeku imaju za oko 3 cm³ manji volumni gubitak od uzoraka zrnskog. Mjerena je debljina uzoraka prije i nakon habanja te se zrnski litotip u prosjeku stanjio za 3,3 mm, a mikritni za 2,3 mm. Vodom zasićeni uzorci oba litotipa pokazuju znatno smanjenje otpornosti na habanje u odnosu na suhe. Imaju za 2 do 2,5 puta veći volumni gubitak materijala. Mokri uzorci zrnskog litotipa pokazuju za 1 cm³ manji volumni gubitak materijala od mikritnog litotipa.

Mjerena je masa uzoraka prije ispitivanja i nakon svakih 110 okretaja ploče. Na grafičkom prikazu (sl. 5.57) je prikazano smanjenje mase uzoraka kroz habanje. Suhi uzorci mikritnog litotipa podjednako gube na težini sa svakim okretajem oko svoje osi (oko 8 g), dok suhi uzorci zrnskog litotipa oko 10 g. Naprotiv mokri su uzorci oba litotipa sa svakim okretajem uzorka oko vertikalne osi gubili oko 22 g (ukupno je težina smanjena oko 88 g), te su imali volumni gubitak oko 34 cm³ (tablica 5.27). Uzorci u suhom stanju pokazuju uzak raspon vrijednosti dok u vodom zasićenom stanju pokazuju širok raspon vrijednosti (sl. 5.58). Premda je ispitivan mali broj uzoraka (3 uzorka) utvrđena je statistički značajna razlika za oba litotipa između suhih i mokrih uzoraka, kao i između suhih uzoraka zrnskog i mikritnog litotipa (Student t-test; df=4; p<0.05). Međutim nije utvrđena statistički značajna razlika između mokrih uzoraka za oba litotipa.



Sl.5.57. Smanjenje masa uzoraka (g) nakon svakog okretaja oko vertikalne osi.



Sl.5.58. Box plot dijagram volumnog gubitka (cm^3) prilikom habanja uzoraka (Z - zrnski litotip, M - mikritni litotip).

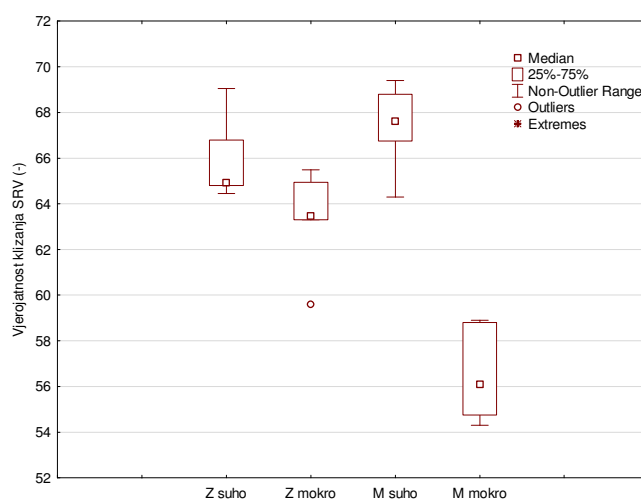
5.2.9. Otpornost na klizanje klatnom

Ispitivanje otpornosti na klizanje klatnom je provedeno na uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa. Prvo je obavljeno ispitivanje na suhim uzorcima te zatim na istim uzorcima nakon 2 sata potapanja u vodi. U tablici 5.28 se navodi srednja vrijednost vjerojatnosti klizanja ili otpornosti na klizanje (SRV) te se uočava razlika u vrijednostima kod mokrih uzoraka u odnosu na suhe. Suhi uzorci oba litotipa imaju približno jednak raspon vrijednosti SRV-a (sl. 5.59). Mokri uzorci zrnskog litotipa imaju niže vrijednosti i uži raspon vrijednosti. Mokri uzorci mikritnog litotipa pokazuju širok raspon s najnižim vrijednostima. Rezultati

pokazuju da između suhих i mokrih uzoraka zrnskog litotipa nije utvrđena statistički značajna razlika. Međutim statistički značajna razlika je utvrđena između suhих i mokrih uzoraka mikritnog litotipa, kao i između zrnskih suhих i mikritnih mokrih uzoraka (Student t-test; $df=10$; $p<0.05$).

Tablica 5.28. Vjerojatnost klizanja prilikom određivanja otpornosti na klizanje klatnom (SRV).

Uzorci	Stanje uzoraka	Broj uzoraka	Vjerojatnost klizanja SRV (-)
Zrnski litotip	suho	6	66
	mokro	6	63
Mikritni litotip	suho	6	67
	mokro	6	56



Sl.5.59. Box plot dijagram vjerojatnosti klizanja SRV (-) (Z - zrnski litotip, M - mikritni litotip).

5.3. Postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena* na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene

Mineralno-petrografska te fizičko-mehanička svojstva prirodnoga kamena koja iz njih proizlaze značajno utječu na oštećenje kamena djelovanjem kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji Na_2SO_4 i leda u porama, te pri djelovanju toplinske promjene. Da bi se što bolje ocijenila postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena*, koji se ugrađuje u različite kamene konstrukcije, uzorci su podvrgnuti određivanju postojanosti na djelovanje kristalizacije soli (Na_2SO_4), smrzavanje i toplinske promjene. Slojevita (laminirana) tekstura kao glavno obilježje nehomogenosti može uvelike pospješiti oštećenje kamena (TOMAŠIĆ, 2006). Kristalizacijski tlakovi pri kristalizaciji različitih soli u porama imaju sličan fizički učinak na kamen kao i kristalizacija leda. Kristalizacijski test kod mnogih stijena često jako oštećuje kamen fizički i kemijski.

Ugrađeni kamen često je izložen istovremenom djelovanju mnogobrojnih čimbenika, koji utječu na njegovu trajnost i postojanost. Pri tom treba voditi računa o načinu ispitivanja ovisno o specifičnim karakteristikama svakog prirodnoga kamena. Zbog izražene teksturne anizotropije *benkovačkoga prirodnoga kamena* u ovom istraživanju je napravljen pristup koji vodi računa zasebno o osnovnim strukturnim varijetetima (zrnskom i mikritnom litotipu) kada su se mogli izdvojiti kao i o slučaju kada se dva osnovna litotipa nalaze u tijesnoj vezi (laminirani litotip). Zbog toga kamen prije upotrebe treba redovito ispitivati na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene kao vrlo agresivne čimbenike koji utječu na njegovu postojanost. Nedostatak ispitivanja je da svi laboratorijski testovi tek djelomično simuliraju uvjete u kojima kamen može biti ugrađen.

Pri određivanju postojanosti kamena na djelovanje soli, smrzavanje i toplinske promjene mjerena je promjena mase. Pri tom je potrebno pratiti vizualnu promjenu izgleda uzoraka. Pri određivanju postojanosti kamena na smrzavanje mjerena je promjena volumena s porama. Na uzorcima je nakon određenog broja ciklusa mjerena brzina prolaza ultrazvučnih valova. Prema promjeni brzine ultrazvučnih valova prije i nakon ciklusa se indirektno može procijeniti postojanost i oštećenje kamena. Nakon ispitivanja uzorci su bili podvrgnuti određivanju jednoosne tlačne čvrstoće. U tablici 5.29 su prikazane dimenzije, oblik, minimalni broj uzoraka i broj ciklusa pri određivanju postojanosti na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene.

Tablica 5.29. Popis normi, dimenzije, oblik i minimalan broj uzoraka za određivanje postojanosti.

Postojanost uzoraka	Hrvatska i europska norma	Broj uzoraka (norma)	Oblik uzoraka (norma)	Dimenzije uzoraka (norma) (cm)	Dimenzije uzoraka (rad) (cm)	Opaska
Postojanost na djelovanje kristalizacije soli	HRN EN 12370	6	kocka	4 x 4 x 4	4 x 4 x 4	Na ₂ SO ₄ ; 15 ciklusa
Postojanost na smrzavanje	HRN EN 12371	6	kocka	5 x 5 x 5	4 x 4 x 4	55 ciklusa
Postojanost na toplinske promjene	HRN EN 14066	6	prizma	20 x 20 x 2	4 x 4 x 4	20 ciklusa

5.3.1. Postojanost uzoraka na djelovanje kristalizacije soli

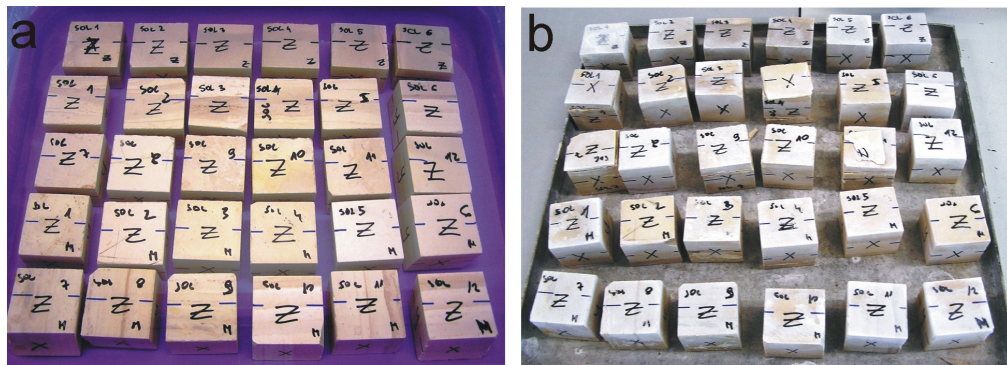
Trideset uzoraka je bilo podvrgnuto određivanju postojanosti na djelovanje kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji soli (Na₂SO₄) kroz 15 ciklusa (sl. 5.60 a i b). Pri tom se pet uzoraka raspalo prije kraja ispitivanja. Od ostalih uzoraka njih 15 je pokazalo povećanje, a 9 smanjenje mase. U tablici 5.30 navedene su srednje vrijednosti promjene mase te broj uzoraka koji su pokazali povećanje odnosno smanjenje mase.

Tablica 5.30. Srednje vrijednosti promjene mase pri određivanju postojanosti na djelovanje kristalizacije soli.

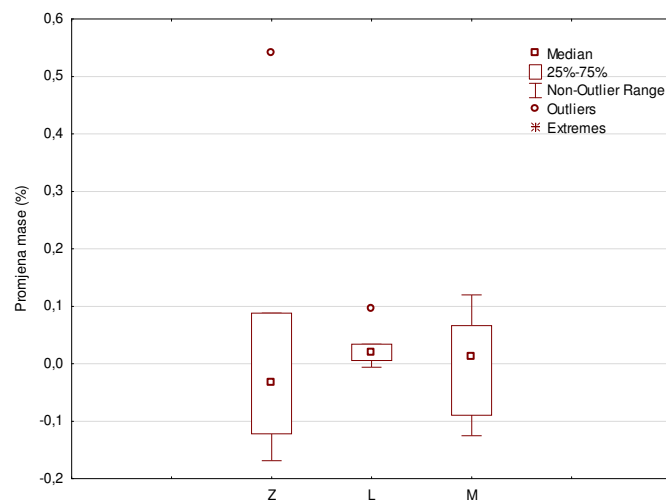
	Broj uzoraka	Promjena mase ΔM (mas.%)
Zrnski litotip	2	0,314
	4	-0,088
Laminirani litotip	6	0,032
	1	-0,006
Mikritni litotip	7	0,049
	5	-0,088

Kod uzoraka laminiranog litotipa utvrđen je mali raspon vrijednosti povećanja mase (sl. 5.61). Jedan uzorak pokazao je promjenu mase od 0,095 mas. %, znatno više od ostalih uzoraka u grupi. Kod uzoraka zrnskog litotipa zabilježen je širok raspon vrijednosti promjene mase. S time da promjena mase jednog uzorka zrnskog litotipa iznosi 0,539 mas. % (sl. 5.61). Na tom uzorku je došlo do izrazito povećanog nakupljanja soli po površini. Također jedan uzorak zrnskog litotipa pokazuje veliku vrijednost gubitka mase od -0,168 mas. %. Uzorci

zrnskog litotipa pokazuju najveće vrijednosti smanjenja, ali i povećanja mase pri kristalizaciji soli. Kod jedanaest uzoraka mikritnog litotipa zabilježene su vrijednosti promjene mase u rasponu od -0,125 do +0,120 mas. %.

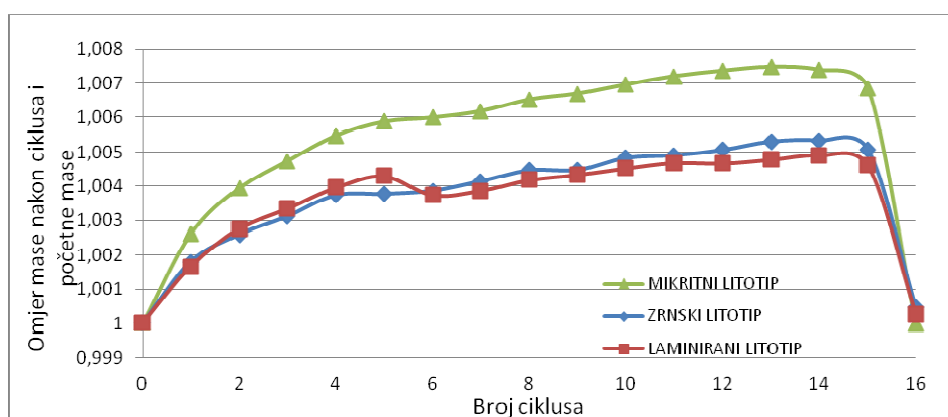


Sl.5.60. Uzorci a) prije 1 ciklusa i b) nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli.



Sl.5.61. *Box plot* dijagram promjene mase (mas. %) uzoraka prilikom kristalizacije soli (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

Promjene mase uzoraka kroz 15 ciklusa prikazane su grafički prema ANGELI et al. (2007). Prema dobivenim rezultatima uzorci sva tri litotipa (sl. 5.62) pokazuju povećanje mase sve do 15-tog ciklusa kristalizacijskog testa. Uzorci mikritnog litotipa imaju veće vrijednosti porasta mase što se može tumačiti općenito većim otvorenim i ukupnom porozitetu. Kod zrnskog i laminiranog litotipa vrijednosti povećanja mase uzoraka su slične.



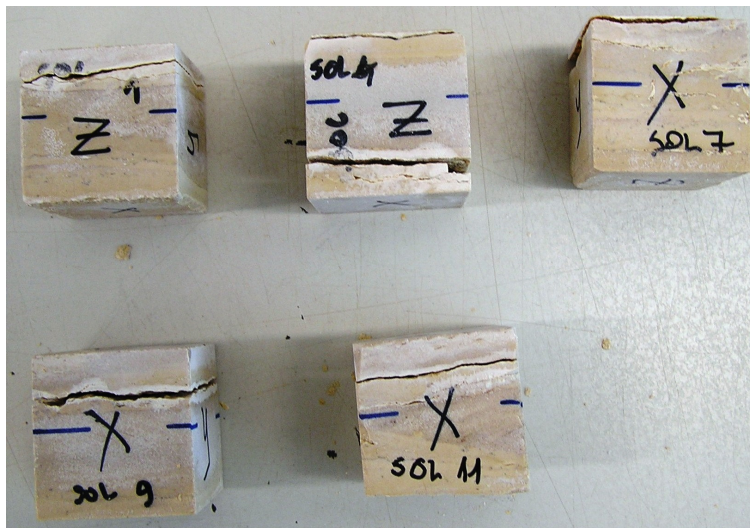
Sl.5.62. Grafički prikaz promjene mase uzoraka kroz 15 ciklusa kristalizacije soli.

Niti jedan uzorak zrnskog litotipa se nije raspao tijekom ispitivanja. Od 12 uzoraka laminiranog litotipa podvrgnutih kristalizaciji soli 5 se raspalo prije kraja ispitivanja (sl. 5.63). Na uzorcima laminiranog litotipa već nakon 2-og ciklusa zapažena je pojava eflorescencije soli. Na mjestima gdje je uočena eflorescencija soli utvrđene su promjene boje od žute do blijedo žućkaste nijanse. Nakon 4-tog ciklusa zapaženo je proširenje postojećih nepravilnosti u građi uzoraka poput mikropukotina. Tijekom 5-tog ciklusa dva uzorka su pukla. Ostala tri uzorka su pukla nakon 9-tog ciklusa. Na ostalim uzorcima laminiranog litotipa nije došlo do značajnijeg oštećenja i smanjenja mase. Niti jedan uzorak mikritnog litotipa se nije raspao nakon cijelog ciklusa ispitivanja.

Nakon 15-tog ciklusa je uočena promjena boje uzoraka. Na površini uzoraka sva tri litotipa, a pogotovo na donjoj bazi, jasno je vidljiva eflorescencija soli uslijed čega je površina uzoraka oštećena te se počela lagano osipavati (sl. 5.64). Promjena boje većine uzoraka zapažena je nakon posljednjeg ciklusa (sl. 5.64). Prema SEM fotografijama sol je vidljivo iskristalizirala na površini i na rubu uzoraka laminiranog litotipa (sl. 5.65 i 5.66).

Pokušao se utvrditi indeks alteracije (IA) i brzine alteracije (AV) uzoraka pri ciklusima kristalizacije soli prema ANGELI et al. (2007). Indeks alteracije za laminirani litotip, odnosno ciklus pri kojem je prvi uzorak puknuo je 5, što je prema ANGELI et al. (2007) predstavlja mali broj ciklusa. Za druge litotipove IA se ne može odrediti jer pri ispitivanju niti jedan uzorak nije puknuo. Prema tome potreban je veći broj ciklusa od 15 za oštećenje uzoraka zrnskog i mikritnog litotipa. Brzina alteracije (AV) je smanjenje mase kao funkcija broja ciklusa. Za zrnski i mikritni litotip AV iznosi 0,088 mas.% kroz 15 ciklusa, što

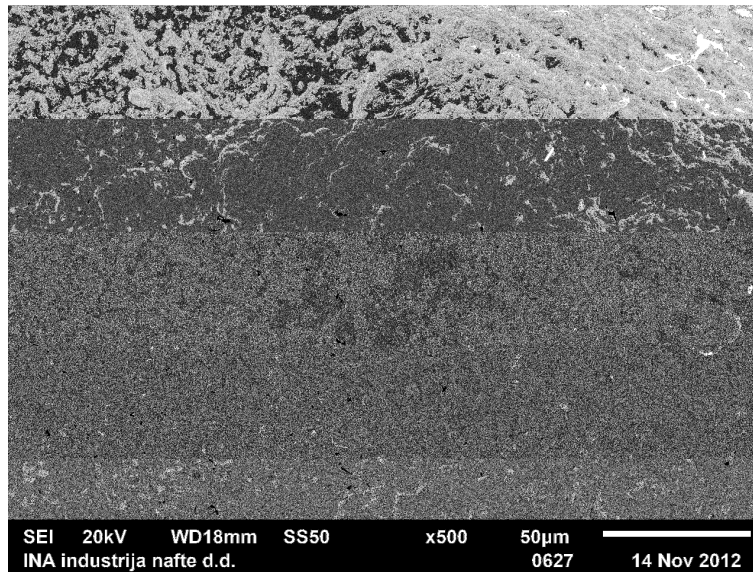
prema ANGELI et al. (2007) predstavlja mali gubitak mase. S obzirom da uzorci laminiranog litotipa ne pokazuju smanjenje mase već samo povećanje, AV se ne može izračunati.



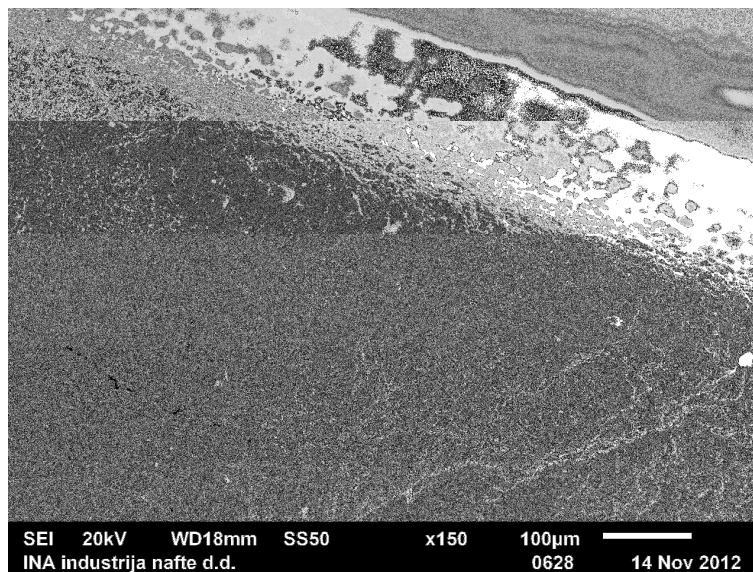
Sl.5.63. Uzorci laminiranog litotipa koji su se raspali prije kraja ispitivanja.



Sl.5.64. Eflorescencija soli na donjoj bazi uzoraka mikritnog litotipa.



Sl.5.65. SEM fotografija soli koja je vidljivo iskristalizirala na uzorku laminiranog litotipa.

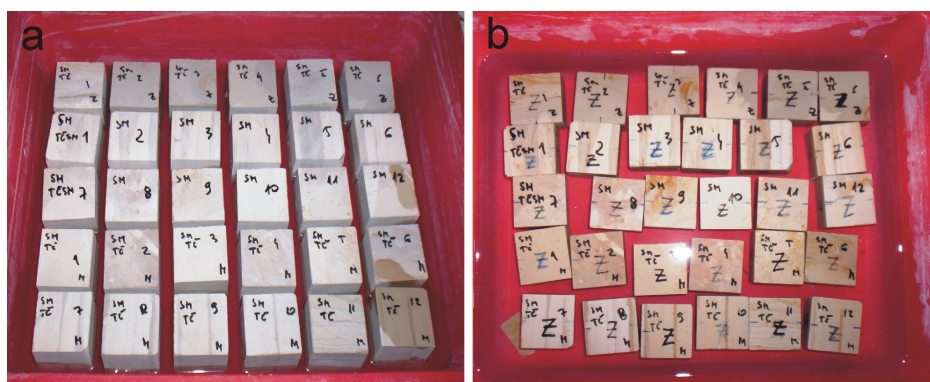


Sl.5.66. SEM fotografija soli (tamni dio) na rubu uzorka laminiranog litotipa.

5.3.2. Postojanost uzoraka na smrzavanje

Uzorci prije i poslije ciklusa smrzavanja su prikazani na slici 5.67 a i b. U tablici 5.31 navedene su srednje vrijednosti promjene volumena s porama te broj uzoraka. Volumen s porama se dobije iz razlike mase vodom zasićenog uzorka i mase uzorka pod vodom prema formuli 4-16. Nakon svakog četvrtog ciklusa smrzavanja i odmrzavanja mjerena je masa vodom zasićenih uzoraka i masa uzoraka pod vodom.

Najniža vrijednost promjene volumena s porama od -0,10 vol. % utvrđena je kod mikritnog litotipa (tablica 5.29). Kod laminiranog litotipa iznosi -0,16 vol. %. Prema box plot dijagramu promjene volumena uzoraka s porama prilikom smrzavanja (sl. 5.68) pokazuju razliku između pojedinih litotipova uzoraka. Kod uzoraka zrnskog litotipa zabilježen je mali raspon vrijednosti promjene volumena. Kod laminiranog litotipa raspon vrijednosti iznosi od 0,03 do -0,34 vol. %.

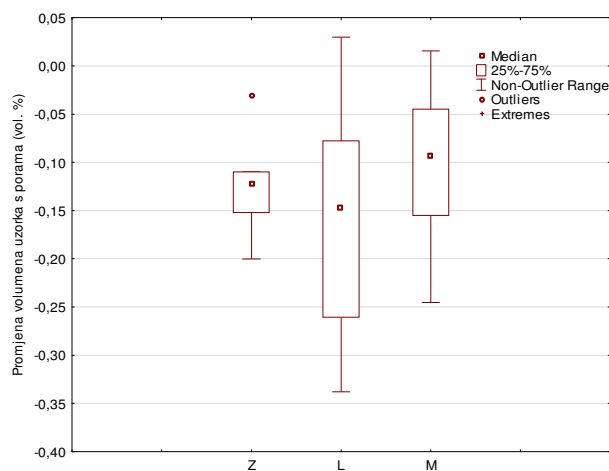


Sl.5.67. Uzorci a) prije i b) nakon ciklusa smrzavanja.

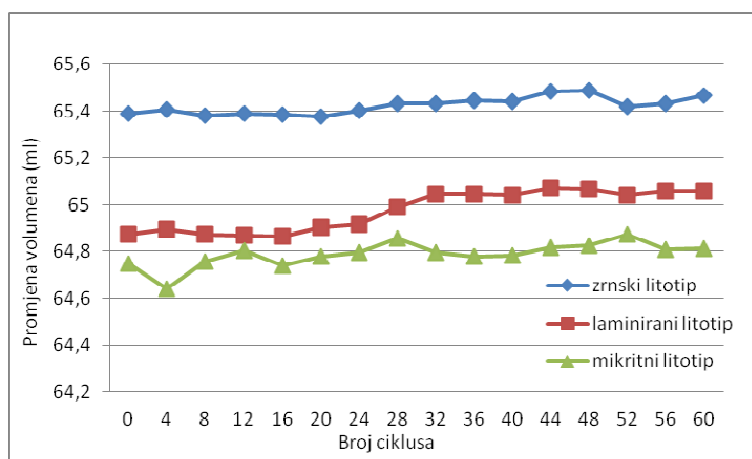
Tablica 5.31. Srednje vrijednosti promjene volumena uzorka s porama.

	Broj uzoraka	Promjena volumena uzorka s porama ΔV_b (vol.%)
Zrnski litotip	6	-0,12
Laminirani litotip	11	-0,16
Mikritni litotip	12	-0,10

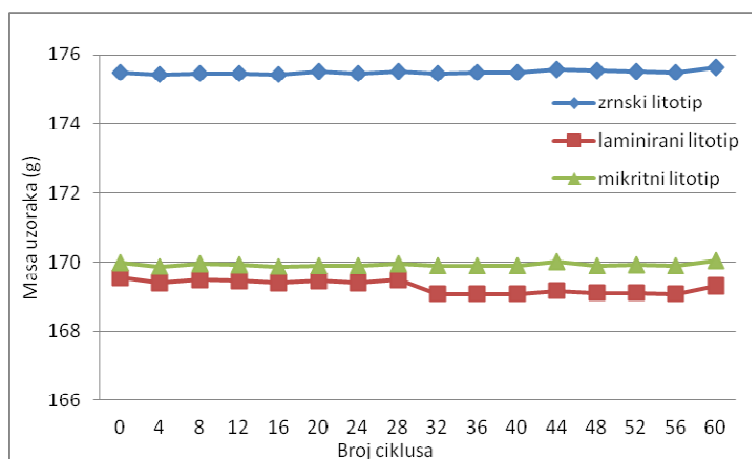
Promjene volumena uzorka s porama kroz 55 ciklusa smrzavanja i odmrzavanja prikazane su na slici 5.69. Uzorci pokazuju malo povećanje vrijednosti volumena prema posljednjem ciklusu. Najveće vrijednosti povećanja volumena su zabilježene na uzorcima laminiranog litotipa, što znači da je kod njega došlo do najvećeg povećanja otvorene poroznosti. Kod uzoraka zrnskog i mikritnog litotipa dobivene su slične vrijednosti. Na slici 5.70 prikazana je promjena mase vodom zasićenih uzoraka kroz cikluse smrzavanja. Masa vodom zasićenih uzoraka zrnskog i mikritnog litotipa kroz cikluse neznatno stagnira. Masa vodom zasićenih uzoraka laminiranog litotipa je nakon 30 ciklusa smanjena, jer se jedan uzorak laminiranog litotipa raspao nakon 30-tog ciklusa duž postojećeg diskontinuiteta (mikropukotine) (sl. 5.71).



SI.5.68. Box plot dijagram promjene volumena uzorka s porama (vol. %) nakon ciklusa smrzavanja (Z - zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).



SI.5.69. Grafički prikaz promjene volumena s porama (ml) kroz 55 ciklusa.



SI.5.70. Grafički prikaz mase (g) vodom zasićenih uzoraka kroz 55 ciklusa smrzavanja.



Sl.5.71. Uzorak laminiranog litotipa se raspao nakon 30-tog ciklusa smrzavanja.

5.3.3. Postojanost uzoraka na toplinske promjene

Na slici 5.72 a i b su prikazani uzorci prije i nakon ispitivanja postojanosti na toplinske promjene tijekom 20 ciklusa. U tablici 5.32 je naveden broj uzoraka koji su bili podvrgnuti ispitivanju te srednje vrijednosti promjene mase.

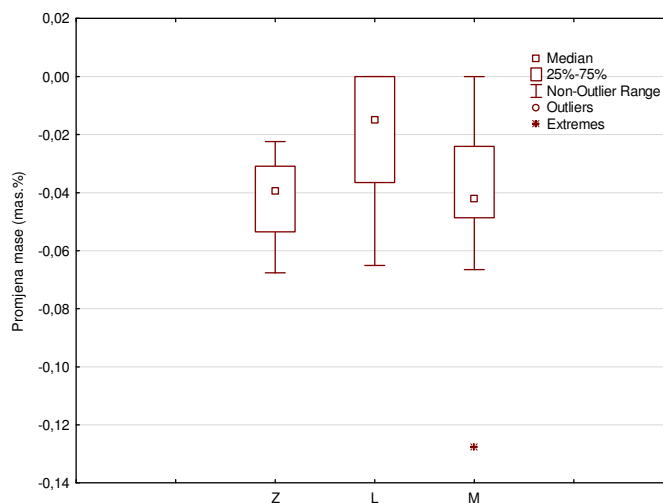
Prema dobivenim rezultatima kod četiri uzorka laminiranog litotipa i jednog uzorka mikritnog nije zabilježena promjena mase (tablica 5.32). Kod ostalih uzoraka utvrđene su niske vrijednosti smanjenja mase (oko -0,04 mas. %). Analizom promjene mase svih uzoraka nakon ispitivanja utvrđeno je da uzorci mikritnog i laminiranog litotipa imaju širok raspon vrijednosti od 0 do -0,067 mas. % (sl. 5.73). Samo jedan uzorak mikritnog litotipa pokazuje znatno povećanu vrijednost gubitka mase od -0,128 mas. %. Uzorci zrnskog litotipa imaju uski raspon smanjenja mase od -0,022 do -0,068 mas. %.



Sl.5.72. Uzorci a) prije i b) nakon ciklusa postojanosti na toplinske promjene.

Tablica 5.32. Srednje vrijednosti promjene mase pri djelovanju toplinske promjene.

	Broj uzoraka	Promjena mase Δm (mas. %)
Zrnski litotip	4	-0,042
Laminirani litotip	4	0
	8	-0,031
Mikritni litotip	1	0
	10	-0,050



Sl.5.73. Box plot dijagram promjene mase (mas. %) uzoraka nakon ciklusa toplinske promjene (Z -zrnski litotip, L - laminirani litotip, M - mikritni litotip).

5.4. Tehničko-tehnološka svojstva *benkovačkoga prirodnoga kamena*

Pod tehničko-tehnološkim svojstvima kamena podrazumijeva se pogodnost kamena za obradu ručnim ili strojnim tehnikama. Posebno se to odnosi na mogućnost njegove obrade pri cijepanju (kalanju), klesanju, rezanju, brušenju i poliranju. Obradivost pritom često ovisi o petrografskim i strukturno-teksturnim značajkama kamena, posebice o značajkama kao što su npr. mineralni sastav, veličina zrna, laminacija, slojevitost i poroznost.

Na uzorcima *benkovačkoga prirodnoga kamena* obavljena je probna obrada pri jednolikim udarcima prikladnim alatom (čekićem i dlijetom). Ploče laminiranog litotipa su cijepane okomito na laminaciju ili slojevitost (sl. 5.74). Na taj način se obrađuju ploče koje se na tržištu prodaju pod nazivom *bunja*. Pri takvoj rustičnoj obradi dolaze do izražaja dekorativni elementi kao školjkast lom s glatkom površinom prijeloma, boja, laminacija, mikropukotine i crveni limonitni tragovi. U središnjem djelu ploče laminiranog litotipa vidljiva je izmjena tankih lamina zrnskog litotipa s debljim mikritnim (sl. 5.74). Pri obradi uočljiva je razlika između zrnskog i mikritnog litotipa. Što su sitnija zrna školjkasti lom je izraženiji, a površine ploha prijeloma su zaglađene. Mikritni litotip ima školjkasti lom s glatkim plohama prijeloma, dok zrnski litotip ima neravne i sitno hrapave površine prijeloma. Svi litotipovi se mogu ručno obrađivati.



Sl.5.74. *Benkovački kamen* (laminirani litotip) ručno obrađen. Uočava se karakterističan školjkast lom, mikritnih lamina (proslojaka).

Obrada kamena brušenjem i poliranjem je postupak kod kojeg se pomoću abrazivnih materijala i sredstava za poliranje obrađuje površina kamena zbog postizanja sjaja, isticanja boje i drugih dekorativnih značajki. Na slici 5.75 prikazane su ploče *benkovačkoga kamena*

piljene „kontra“ odnosno okomito na laminaciju ili slojevitost. Prilikom takvog piljenja ploča do izražaja dolaze boja, laminacija, mikropukotine i crveni limonitni tragovi koji pridonose dekorativnom kriteriju (sl. 5.75). Dobivene su glatke površine, koje su zatim brušene. Poliranjem uzoraka *benkovačkoga kamena* postigao se mat sjaj, jer se zbog minerala glina sadržanih u mikritnom litotipu (tablica 5.2) ploče ne mogu polirati do visokog sjaja.



Sl.5.75. *Benkovački kamen* (mikritni litotip) obrađen piljenjem i brušenjem.

5.5. Kratki opis i usporedba svojstava *kirmenjaka avorio* i *sivca (adria grigio)* koji se upotrebljavaju kao prirodni kamen s *benkovačkim prirodnim kamenom*

Napravljena je usporedba svojstava *benkovačkoga prirodnoga kamena* sa svojstvima drugih sličnih varijeteta prirodnoga kamena kao npr. *kirmenjaka avorio* i *sivcem (adria grigio machiatto)*.

Kirmenjak avorio je najpoznatiji prirodni ili arhitektonsko-građevni kamen iz Istre. Vapnenac je jurske starosti, boje bjelokosti te je naziv *avorio* dobio po sličnosti sa slonovačom. Osim *avoria* postoji varijetet *kirmenjak tamni* koji se odlikuje tamnijom bojom zbog povišenog sadržaja organske tvari i pirita. Petrografski je determiniran kao mikritni vapnenac s brojnim paralelnim stilolitima. Dekorativnost kamenu naročito dolazi do izražaja kad se blokovi pile okomito na slojevitost odnosno na stilolite. Kamen je plitkoškolkastog loma s glatkom površinom prijeloma. Od njega su izgrađene mnoge zgrade u Veneciji kao dijelovi Duždeve palače i most Ponte di Rialto. U Veneciji je upotrebljavan u temeljima konstrukcija u kojima je stalno izložen djelovanju plime i oseke. Orijentiran je s horizontalno položenim stilolitima, a njegova se ugradnja u vijencu temeljne konstrukcije pokazala

postojana u tako nepovoljnim uvjetima (ŠIMUNIĆ-BURŠIĆ et al., 2007). Utjecaj stilolita na upijanje vode je neznatan jer su tankih i velikih amplituda (TOMAŠIĆ et al., 2011). Srednje vrijednosti fizičko-mehaničkih svojstava *kirmenjaka avorio* (TOMAŠIĆ et al., 2011) prikazane su u tablici 5.33. Prema mineralno-petrografskim i strukturno-teksturnim značajkama *kirmenjaka avorio* je identičan mikritnom litotipu te su oba petrografski determinirana kao mikritni vapnenac. *Kirmenjaka avorio* se, za razliku od mikritnog litotipa, odlikuje brojnim tankim paralelnim stilolitima velikih amplituda. Dominantni mineral zastupljen u oba varijeteta je kalcit. U mikritnom litotipu su, za razliku od *Kirmenjaka avorio*, u malim količinama određeni minerali glina kao smektit, kaolinit, mješanoslojni klorit-vermikulit (tablica 5.2). koji utječu na njegovo povećano upijanje vode koje iznosi 1,391 mas.% (tablica 5.8). Prema vrijednostima nekih svojstava (tablica 5.33) *kirmenjaka avorio* ima malu otvorenu poroznost (0,625 %) i vrlo malo upija vodu (0,233 mas. %). Srednje je visoke tlačne čvrstoće (166 MPa) i tvrd je materijal pri habanju ($12,3 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Prema rezultatima poroznosti, upijanja vode i tlačne čvrstoće *kirmenjaka avorio* se razlikuje od mikritnog litotipa, a sličan je zrnskom litotipu. Zrnski litotip ima malu otvorenu poroznost (0,704 %), vrlo malo upija vodu (0,264 mas. %), te je kao *kirmenjaka avorio* visoke tlačne čvrstoće (204 MPa). Prema otpornosti na habanje *kirmenjaka avorio* i mikritni litotip su slični jer oba imaju volumni gubitak oko $12 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$ (tablica 5.27 i 5.33).

Varijetet prirodnoga kamena sivkasto-bijele boje komercijalnog naziva *sivac* ili *adria grigio* se eksploatira na otoku Braču u ležištu Sivac. Tri su varijeteta *sivca* koja se eksploatiraju pod komercijalnim imenom *unito*, *machiato* i *venato*. Vapnenac je kredne starosti. Petrografski je determiniran kao kasnodijagenetski dolomitizirani vapnenac tipa packstone do wackestone. Lomi se nepravilno s grubo do finije hrapavim površinama prijeloma što ovisi o veličini dolomitnih i kalcitnih kristala. U kamenu su brojne nepravilno raspoređene bioturbacije i uklopci fosilnog kršja. Svojstva ovog kamena jako variraju ovisno o stupnju zahvaćenosti stijenske mase dolomitizacijom. Stoga se ovaj kamen odlikuje heterogenošću. Srednje vrijednosti fizičko-mehaničkih svojstava *sivca* (*adria grigio machiato*) (POLJAK i MARTINIĆ, 1993) prikazane su u tablici 5.33. Prema mineralno-petrografskim i strukturno-teksturnim značajkama *sivac* je sličan zrnskom litotipu. U oba varijeteta je, osim kalcita, prisutan mineral dolomit. Uslijed dolomita povećana im je gustoća koja kod *sivca* iznosi $2,781 \text{ g/cm}^3$, a kod zrnskog litotipa $2,744 \text{ g/cm}^3$ (tablica 5.7 i 5.33). Prema vrijednostima fizičko-mehaničkih svojstava (tablica 5.33) *sivac* ima veliku otvorenu poroznost (6,098 %) i umjereno upija vodu (2,42 mas. %). Srednje je visoke tlačne čvrstoće

(125 MPa) i umjereno je tvrd materijal pri habanju ($26 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$). Prema navedenim rezultatima fizičko-mehaničkih svojstava *sivac* se razlikuje od zrnskog litotipa, ali je sličan mikritnom. Mikritni litotip, kao i *sivac*, ima veliku otvorenu poroznost (3,604 %) i umjereno upija vodu (1,391 mas.%). Mikritni i zrnski litotip, za razliku od *sivca* (tablica 5.33), imaju visoku tlačnu čvrstoću (198 i 204 MPa) i tvrdi su materijali pri habanju ($12,89$ i $16,07 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$).

Tablica 5.33. Fizičko-mehanička svojstva kirmenjaka avorio (preuzeto iz TOMAŠIĆ et al., 2011) i sivca (preuzeto iz POLJAK i MARTINIĆ, 1993).

Fizičko-mehanička svojstva	Kirmenjaka avorio	Sivac (adria grigio machiatto)
Gustoća, g/cm^3	2,710	2,781
Prostorna masa, g/cm^3	2,682	2,520
Ukupna poroznost, vol. %	1,039	9,385
Otvorena poroznost, vol. %	0,625	6,098
Upijanje vode, mas. %	0,233	2,42
Kapilarno upijanje vode (g/m^2)	215 (3 dana)	-
Otpornost na habanje, $\text{cm}^3/50 \text{ cm}^2$	12,3	26,0
Jednoosna tlačna čvrstoća, MPa	166,3	125,6

6. RASPRAVA

Na brojnim uzorcima *benkovačkoga prirodnoga* ili *arhitektonsko-građevnoga kamena* određene su mineralno-petrografske i strukturno-teksturne značajke te fizičko-mehanička i tehničko-tehnološka svojstva. Brojnim ispitivanjima pokušao se odrediti njihov pojedinačni i međusobni utjecaj na svojstva i postojanost ovog kamena. Od fizičko-mehaničkih svojstava određeni su: boja, gustoća, prostorna masa, otvorena i ukupna poroznost, upijanje vode pri atmosferskom tlaku, kapilarno upijanje vode, sušenje kapilarno zasićenih uzoraka, tlačna čvrstoća i čvrstoća na savijanje, brzina prolaza ultrazvučnih valova te otpornost na habanje i klizanje klatnom. Od tehničko-tehnoloških svojstava obavljena je probna obrada jednolikim udarcima ručnim alatom te obrada piljenjem i brušenjem. Određena je postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena* na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Rezultati ispitivanja mogu biti vrlo korisni za vrednovanje dekorativnog, tehničkog i tehnološkog kriterija ovoga prirodnoga kamena.

Mineralno-petrografska svojstva i strukturno-teksturne značajke uzoraka

Prilikom određivanja mineralno-petrografskih i strukturno teksturnih značajki vodilo se računa o specifičnostima *benkovačkoga prirodnoga kamena*, osobito o njegovoj teksturnoj anizotropiji. Pritom se teksturnom anizotropijom *benkovačkoga prirodnoga kamena* smatraju se laminacija i granica između lamina. Također je prisutvo mineralno-petrografskih i strukturno teksturnih značajki odredilo i druge planirane postupke ispitivanja kako bi se dobio najadekvatniji odgovor na svojstva kamena općenito u ovisnosti o njegovoj teksturnoj anizotropiji. Zbog toga su svi promatrani uzorci ispitivani tako da su izdvojena tri litotipa obzirom na njihov sastav, ali i obzirom na makroskopski vidljive razlike kada se kamen sastoji od izmjene nedjeljivih lamina/slojeva različitih po sastavu. Izdvojeni su: **mikritni, zrnski i laminirani litotip**. Mikritni i zrnski litotip se razlikuju prema: boji, mineralnom i kemijskom sastavu, vrsti strukturnih sastojaka, strukturno-teksturnim značajkama, a samim tim i fizičko-mehaničkim svojstvima. Laminirani litotip, kao najčešći varijetet, je onaj koji se na tržištu smatra *benkovačkim prirodnim kamenom*. Glavna vidljiva strukturno-teksturna značajka laminiranog litotipa je izmjena lamina mikritnog i zrnskog sastava (litotipa) - sl. 5.22. Prema tome mineralno-petrografska i fizičko-mehanička svojstva laminiranog litotipa značajno ovise o zrnskom i mikritnom litotipu, te o njihovom položaju i udjelima u uzorcima.

Zrnski litotip sastoji se pretežno od vrlo dobro sortiranih karbonatnih intraklasta/litoklasta te od siliciklastičnog detritusa koji je prisutan u znatno manjoj količini (< 1 mas. %). Između karbonatnog i siliciklastičnog detritusa nalazi se krupnokristalasti sparikalcitni cement (sl. 5.5 i 5.8). U ovom je litotipu utvrđeno i prisustvo dolomita s udjelom do 20 mas. % (tablica 5.2). Sadržaj netopivog ostatka je mali (0,42 mas. %) - tablica 5.1, a XRD analiza je pokazala prisustvo kvarca, goethita i tinjčastih minerala (smjesa illita i visokoillitičnog illita-smektita). U strukturi su uočeni i pravilni kristali kalcita oblika romboedra, a koji ukazuju na dedolomitizaciju zrnskog litotipa. Općenito, dijagenetski se procesi u ovom litotipu mogu pratiti kroz najmanje četiri faze i to: rekristalizacija primarnog karbonatnog matriksa, cementacija sparitom, dolomitizacija i dedolomitizacija. Dijagenetski procesi imati će značajan utjecaj na fizičko-mehanička svojstva ovog litotipa.

Mikritni litotip pokazuje gustu homogenu mikritnu strukturu (sl. 5.19), međutim uočeni su i varijeteti kad je mikritna osnova rekristalizirana (sl. 5.16) kao i slučaj kada je homogena struktura narušena uslijed bioturbacije (miješanje zrnskog i mikritnog tipa sedimenta) - sl. 5.17. Mineraloški mikritni se litotip sastoji samo od kalcita (dolomit izostaje) no prisutna je veća količina netopivog ostatka (1,48 mas. %) u odnosu na zrnski litotip (tablica 5.1 i 5.2). U netopivom ostatku prisutni su kvarc, goethit, smektit, tinjčasti minerali (smjesa illita i visokoillitičnog illita-smektita, miješanoslojni klorit-vermikulit i kaolinit) te anatas (tablica 5.2).

Kod laminiranog litotipa bitna je njegova heterogena građa u smislu izmjene lamina/slojeva različitog sastava (sl. 5.22 i 5.23) što može utjecati na njegova fizičko-mehanička svojstva. Glavna strukturno-teksturna značajka *benkovačkoga prirodnoga kamena* je jasno vidljiva izmjena slojeva debljina od 1 do maksimalno 45 cm. Istovremeno slojevi mogu biti i laminirani ukoliko se sastoje od tanjih petrološki različitih lamina milimetarskih dimenzija. Granice između lamina u laminiranom litotipu su oštre i nepravilne (sl. 5.10, 5.11 i 5.14). Razlika u sastavu lamina predstavlja potencijalni diskontinuitet o čemu se vodilo računa tijekom ispitivanja. Istovremeno SEM istraživanjima utvrđena je neznatna međuzrnska poroznost u zrnskom litotipu (sl. 5.7) te interkristalna poroznost u mikritnom litotipu (naročito u slučajevima rekristalizacije mikrita) - sl. 5.20 (klasifikacija pora prema CHOQUETTE i PRAY-u, 1970).

U mikritnom litotipu, neposredno uz slojne granice sa zrnskim, vidljivi su neravne mikropukotine (sl. 5.10). Također su uočene mikropukotine koje prolaze kroz oba litotipa, a

približno su okomite na laminaciju (sl. 5.13 i 5.14). Naknadno su ispunjene i zacijeljene kalcitnim cementom.

Laminacija i mikropukotine predstavljaju bitno svojstvo *benkovačkoga prirodnoga kamena* te ukazuje na njegovu izrazitu teksturnu anizotropiju (heterogenost). Tijekom ispitivanja ustanovljeno je da teksturna anizotropija (laminacija), prisutnost mikropora i mikropukotina te dijagenetske promjene u *benkovačkom prirodnom kamenu* utječu na gustoću, porozitet, povećano upijanje vode, smanjenje tlačne i čvrstoće na savijanje, usporavanje brzine prolaza UZV-a, te smanjenje postojanosti kamena pri kristalizaciji soli i smrzavanja. Dio rezultata sukladan je ispitivanjima TOMAŠIĆA i ŽENKA (1993) u kojima se navodi da položaj i raspored pora, položaj stilolita, laminacije i slojevitosti mogu bitno utjecati na fizičko-mehanička svojstva i postojanost ugrađenog kamena.

Gustoća i poroznost uzoraka

Metodom HRN EN 1936 određene su gustoća, prostorna masa, otvorena (relativna) i ukupna (apsolutna) poroznost uzoraka. Međutim, veličina i raspored pora u uzorcima ne mogu se odrediti normiranom metodom već bi trebalo koristiti porozimetar s utiskivanjem žive (ANDRIANI i WALSH, 2003) što tijekom izrade rada nije bilo moguće. Ipak se kombinacijom metoda određivanja prostorne mase, gustoće, poroznosti te upijanja vode pri atmosferskom tlaku stekao uvid u svojstvo međusobne komunikacije među porama. Na osnovu tih ispitivanja utvrđeno je da zrnski litotip, u odnosu na mikritni, ima povećanu gustoću ($2,744 \text{ g/cm}^3$) te manju otvorenu (0,704 %) i ukupnu poroznost (2,369 %) (tablica 5.7). Povećana gustoća može se tumačiti udjelom minerala dolomita u ovom litotipu (gustoća čistog dolomita je $2,86 \text{ g/cm}^3$ dakle veća od kalcita koja je $2,71 \text{ g/cm}^3$).

Uzorci sva tri litotipa pokazuju znatne razlike u vrijednostima ukupne i otvorene poroznosti (sl. 5.27). Neočekivano, mikritni litotip ima 5 puta veću otvorenu poroznost od zrnskog i nešto manje od 2 puta veću od laminiranog (tablica 5.7). Udio otvorene poroznosti u ukupnoj poroznosti kod zrnskog iznosi 29,7 %, dok je kod laminiranog i mikritnog litotipa znatno povećan i iznosi 60 % odnosno 76,8 % (tablica 5.7). Mikritni i zrnski litotip pokazuju uski raspon vrijednosti gustoće, prostorne mase i obje poroznosti, dok laminirani litotip pokazuje široki raspon (sl. 5.26 i 5.27). Prema tome prostorna masa, otvorena i ukupna poroznost laminiranog litotipa se očekivano nalaze između vrijednosti zrnskog i mikritnog litotipa od kojih je izgrađen (tablica 5.7). Ovakvi rezultati poroznosti mogu se interpretirati uočenim dijagenetskim procesima u dva relevantna litotipa. U mikritnom litotipu uočena je

rekristalizacija karbonatnog mulja čime se povećala interkristalna poroznost (poglavlje 5.1.2 i SEM fotografija sl. 5.20). Suprotno tome, u zrnskom litotipu su uočeni procesi cementacije, dolomitizacije i dedolomitizacije. Pritom je proces dolomitizacije i dedolomitizacije moguće imao ulogu sekundarne cementacije tj. dodatnog zapunjavanja pora kroz koje su cirkulirale otopine zasićene Mg odnosno Ca. Kroz navedene dijagenetske procese porni je prostor maksimalno reduciran u zrnskom litotipu. Sukladno tome vrijednosti gustoće, prostorne mase, otvorene i ukupne poroznosti za laminirani litotip se nalaze između vrijednosti zrnskog i mikritnog litotipa jer se sastoji od izmjene lamina tog sastava. Na taj se način može tumačiti i široki raspon navedenih vrijednosti ovoga litotipa (slika 5.26 i 5.27). Također opće poznato pravilo da se prostorna masa izravno korelira s otvorenom poroznošću može primjeniti i na ove uzorke (sl. 5.28).

Upijanje vode i sušenje uzoraka

Svojtvo upijanja vode pri atmosferskom tlaku (HRN EN 13755) i kapilarno upijanje vode (HRN EN 1925) određeno je na uzorcima sva tri litotipa. Konačna količina kapilarno upijene vode u g/m^2 uglavnom je proporcionalna količini klasično upijene vode u mas. % (TOMAŠIĆ et al., 2009; 2011). Slični rezultati su zabilježeni ispitivanjem uzoraka *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

Prema dobivenim rezultatima zrnski litotip upija vodu manje od 0,5 mas. %, a mikritni više od 1 mas. % (tablica 5.8). Laminirani litotip pokazuje široki raspon upijanja vode srednje vrijednosti 0,78 mas. % (tablica 5.8). Zrnski i mikritni litotip pokazuju uski raspon upijanja vode (tablica 5.8, sl. 5.30). Zrnski litotip spada u kategoriju vrlo malog upijanja vode (tablica 4.1) jer 70 % pornog prostora u njemu nije međusobno povezano (tablica 5.7). Laminirani i mikritni litotip spadaju u kategoriju malog odnosno umjerenog upijanja vode (tablica 4.1). Međutim, mikritni litotip ima 5 puta veće upijanje vode u mas. % od zrnskoga (tablica 5.8). Na povećano upijanje vode mikritnog litotipa posebice utječe povećana otvorena poroznost (tablica 5.7; sl. 5.20). Moguće je da na povećanje otvorene poroznosti utječe prisutnost ihnofosila odnosno bioturbacija (sl. 5.17). Oštre granice između zrnskog i mikritnog sastava uslijed bioturbacije mogu predstavljati predispoziciju za stvaranje dodatne otvorene poroznosti. Povećano upijanja vode mikritnog litotipa, u odnosu na zrnski, također se malim dijelom može pripisati prisustvu upijajućih minerala prvenstveno smektita (tablica 5.2). Prirodni natrijski bentoniti u kojima prevladavaju minerali iz grupe smektita prema STRGAR et al. (2011) imaju kapacitet upijanja vode u iznosu od 517 mas. %. Prema tome, u slučaju

mikritnog litotipa mineral smektit u vrlo malim količinama također može doprinijeti povećanom upijanja vode.

Krivulje količine upijene vode klasičnim postupkom (sl. 5.29) i metodom kapilarnog upijanja (sl. 5.33), prema očekivanju, međusobno su slične. Uzroci sva tri litotipa upili su najviše vode pri atmosferskom tlaku u prva 24 h (sl. 5.29). Zrnski litotip je bio zasićen sa 61 % od ukupno upijene vode, dok su laminirani i mikritni litotip bili zasićeni s 85 odnosno 95 % vode. Prirast mase kod laminiranog i mikritnog litotipa nakon 24 sata počinje se usporavati. Mikropore u zrnskom litotipu sporo se pune sve do devetog dana, kada je dostignuto potpuno zasićenje. Upijanje vode laminiranog litotipa i njegova krivulja količine upijene vode se očekivano nalazi između krivulja zrnskog i mikritnog litotipa (sl. 5.29). Prema tome količina vode koju je laminirani litotip upio ovisi o količini upijene vode zrnskog i mikritnog litotipa (tablica 5.8; sl. 5.29). Dodatno upijanje kod laminiranog litotipa moglo se povećati i zato što granice lamina različitog sastava predstavljaju potencijalni diskontinuitet kao i prisutnost mikropukotina (slično kao na sl. 5.10). Za sve analizirane litotipove odnos između otvorene poroznosti i upijanja vode očekivano je linearan (koeficijent korelacije $> 0,999$) (sl. 5.31). Prema tome što je otvorena poroznosti uzoraka veća raste ukupno upijena voda pri atmosferskom tlaku.

Pri kapilarnom upijanju uzorci sva tri litotipa su količinski najviše vode primili u prvih 48 sati (sl. 5.33). Uzorci zrnskog litotipa su upili oko 65 % od ukupno kapilarno upijene vode. Nakon toga mikropore zrnskog litotipa se polagano pune do 7-og dana do kada je dostignuto potpuno zasićenje. U prvih 48 sati uzorci laminiranog i mikritnog litotipa u kojima je laminacija orijentirana paralelno sa smjerom kapilarnog izdizanja su upili 86 % odnosno 92 % od ukupno upijene vode. U isto vrijeme uzorci laminiranog i mikritnog litotipa u kojima je laminacija orijentirana okomito na smjer kapilarnog izdizanja vode upili su oko 75 % vode. Očekivano je manje kapilarno upijanje vode u uzorcima laminiranog litotipa okomito na laminaciju, mikropukotine i granicu između dva litotipa jer su te granice položene okomito na smjer kapilarnog izdizanja. Prirast mase kapilarno upijene vode kod laminiranog i mikritnog litotipa paralelne orijentacije nakon 48 h se počinje usporavati. Krivulje količine kapilarno upijene vode laminiranog litotipa očekivano se nalaze između krivulje zrnskog i mikritnog litotipa (sl. 5.33).

Strukturno-teksturne značajke u ovisnosti o orijentaciji prema smjeru kapilarnog izdizanja vode u kamenu mogu povećati, ali i smanjiti proces upijanja (TOMAŠIĆ et al., 2011). Slični rezultati su zabilježeni ispitivanjem uzoraka *benkovačkoga prirodnoga kamena*

gdje laminacija, mikropukotine i granica između zrnskog i mikritnog litotipa u ovisnosti o njihovoj orijentaciji povećavaju ili smanjuju proces kapilarnog upijanja vode. Prema dobivenim rezultatima izračunat je koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja vode (tablica 5.9). Uzorci laminiranog litotipa imaju četiri puta veći koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja vode od mikritnog litotipa (20 % prema 5 %). Kod laminiranog litotipa povećava se količina kapilarno upijene vode do 20 % ako su laminacija, mikropukotine i granica između zrnskog i mikritnog litotipa paralelni sa smjerom izdizanja vode (tablica 5.9). Prema tome kod laminiranog litotipa laminacija, mikropukotine i granica između zrnskog i mikritnog litotipa pospješuju kapilarno upijanje vode. Kod mikritnog litotipa obje orijentacije uzoraka prema smjeru kapilarnog izdizanja gotovo podjednako upijaju vodu (sl. 5.33). Upijanje vode pri atmosferskom tlaku i kapilarno upijanje nije ispitivano na istim uzorcima. Stoga se može preporučiti da se upijanje vode i kapilarno upijanje promatra na istim uzorcima i pritom pokuša odrediti veličina i raspored pora.

Nakon ispitivanja kapilarnog upijanja vode na istim uzorcima, nenormiranom metodom, određena je brzina njihovog sušenja kroz 7 dana. Krivulje stupnja zasićenja vodom (sl. 5.34) sva tri litotipa pokazuju isti trend. U početku je sušenje svih uzoraka bilo brzo. U prva 24 h svi litotipovi su izgubili oko 70 % od ukupno kapilarno upijene vode. Uzorci su sušeni na sobnoj temperaturi te je u njima nakon 7 dana ostalo oko 10 mas. % vode (tablica 5.10). Međutim, postoji veliki raspon između količine upijene vode kod kapilarnog upijanja i sušenja uzoraka zrnskog litotipa (sl. 5.32 i 5.35). Ovo se svojstvo može smatrati posljedicom različitog intenziteta cementacije, dolomitizacije i dedolomitizacije u pojedinim uzorcima. Za razliku od njih, mikritni litotip brzo gubi upijenu vodu jer ima velike vrijednosti otvorene poroznosti (tablica 5.7; sl 5.10), no postoji i zastoj pri sušenju nakon 8 sati (sl. 5.34). Ipak kada su uzorci potpuno slobodni za sušenje sa svih strana, oni u kratkom vremenu izgube gotovo svu upijenu vodu (KARACA, 2010).

Čvrstoća uzoraka na tlak i savijanje

Svi litotipovi spadaju u kategoriju visoke jednoosne tlačne čvrstoće u suhom stanju (tablica 4.2), jer dobivene srednje vrijednosti iznose oko 200 MPa (tablica 5.11; sl. 5.36). Tlačna čvrstoća određena je na kockama stranice 4 cm (tablica 5.6), a ne 5 cm kako je propisano u normi HRN EN 1926. Poznato je da tlačna čvrstoća raste sa smanjivanjem veličine uzoraka, prema tome na dobivene visoke vrijednosti utječe njihova veličina. Kod laminiranog litotipa dobivene su tlačne čvrstoće uskog raspona od 201 do 245 MPa (sl. 5.36).

Za razliku od laminiranog, zrnski i mikritni litotip pokazuju široki raspon tlačne čvrstoće od 82 do 298 MPa (sl. 5.36). Navedene visoke vrijednosti tlačne čvrstoće laminiranog litotipa nisu očekivane zbog njegovih strukturno-teksturnih značajki. Naime laminacija, granica između dva litotipa, te diskontinuiteti (mikropukotine) trebali bi smanjiti tlačnu čvrstoću uzoraka. Uzorci laminiranog litotipa paralelne orijentacije laminacije sa smjerom djelovanja sile imaju 10 % veće vrijednosti tlačne čvrstoće u odnosu na okomitu orijentaciju (tablica 5.11). Ovakvi rezultati ispitivanja nisu očekivani. Očekivano je da uzorci laminiranog litotipa okomite orijentacije laminacije sa smjerom djelovanja sile imaju veću čvrstoću od uzoraka paralelne orijentacije. Međutim, u laminiranom litotipu uočene su mikropukotine približno okomite na laminaciju pa se može pretpostaviti da upravo one u značajnoj mjeri smanjuju tlačnu čvrstoću laminiranog litotipa, pogotovo kada sila djeluje paralelno s njima. Prema tome kod laminiranog litotipa mikropukotine, okomite na laminaciju, iako su zacijeljene (cementirane), imaju veći utjecaj na smanjenje tlačne čvrstoće od same laminacije. GARCIA DEL CURA et al. (2005) navode da je proces cementacije bitan za učvršćenje stijene, te pozitivno utječe na tlačnu čvrstoću, čvrstoću na savijanje i postojanost kamena. Isti autori navode da stiloliti, žilice i pukotine koje su naknadno ispunjenje kalcitnim cementom bitno ne utječu na mehanička svojstva kamena što u ovom ispitivanju nije bio slučaj. Prema rezultatima tlačne čvrstoće dobivenim u ovom radu mikropukotine, iako su zacijeljene, smanjuju mehanička svojstva laminiranog litotipa jer ipak predstavljaju prirodni diskontinuitet.

Nakon upijanja vode pri atmosferskom tlaku isti uzorci su bili korišteni za određivanje jednoosne tlačne čvrstoće. Utvrđeno je značajno smanjenje tlačne čvrstoće vodom zasićenih uzoraka u odnosu na suhe (tablica 5.12; sl. 5.37). Mikritni litotip (kada sila djeluje okomito) i laminirani litotip (pri obje orijentacije) pokazuju 50 % manje tlačne čvrstoće, odnosno imaju koeficijent razmekšavanja manji od 0,75 (tablica 5.12). Za razliku od njih zrnski litotip pokazuje samo 12 % manju tlačnu čvrstoću u odnosu na suhe uzorke. Dobiveni rezultati su očekivani jer se s povećanjem upijanja vode tlačna čvrstoća vodom zasićenih uzoraka smanjuje (sl. 5.38).

Na uzorcima *benkovačkoga kamena* također je određena čvrstoća na savijanje. Svi litotipovi pokazuju približno jednake srednje vrijednosti čvrstoće na savijanje (HRN EN 12372) u iznosu od 20 MPa (tablica 5.17; sl. 5.42). Navedene vrijednosti su 10 puta manje od vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće suhih uzoraka (tablica 5.11). Čvrstoća na savijanje, u pravilu, iznosi 7-20 % od tlačne čvrstoće (TOMAŠIĆ, 2007). Prema tome dobiveni rezultati

su očekivani. Uzorci laminiranog litotipa kod kojih je laminacija orijentirana okomito na smjer djelovanja sile imaju 8 % nižu čvrstoću na savijanje od paralelne orijentacije (tablica 5.17). Pretpostavlja se da mikropukotine, a koje su približno okomite na laminaciju, značajno utječu i na smanjenje čvrstoće na savijanje laminiranog litotipa.

Brzina prolaza UZV-a kroz uzorke

Mjerena je brzina prolaza UZV-a (HRN EN 14579) kroz uzorke tri litotipa okomito i paralelno s laminacijom (sl. 4.7b). Zrnski litotip, zbog povećane gustoće, manje poroznosti te većih kristala očekivano ima veće brzine prolaza ultrazvučnih valova od laminiranog i mikritnog litotipa (tablica 5.18) u kojima je veći porozitet, a prisutni su i laminarni diskontinuiteti. Općenito, uzorci prirodnoga kamena veće gustoće i manje poroznosti imaju veće brzine prolaza UZV-a (KAHRAMAN i YEKEN, 2008), što je dobiveno i u slučaju *benkovačkoga prirodnoga kamena*. Na temelju mjerenja brzine prolaza UZV-a u različitim smjerovima utvrđen je koeficijent teksturne anizotropije svih uzoraka prema FORT et al. (2002; 2008). Brzina prolaza UZV-a usmjerena paralelno s laminacijom u laminiranom litotipu očekivano je veća od brzine usmjerene okomito na nju (tablica 5.18). Mikropukotine približno okomite na laminaciju, s obzirom da su ispunjene kalcitnim cementom i zacijeljene, ne smanjuju brzinu prolaza UZV-a usmjerenu paralelno s laminacijom. Prema navedenom svi litotipovi očekivano imaju koeficijent teksturne anizotropije veći od 1 (tablica 5.26). Također, i kod uzoraka zrnskog litotipa uočena je razlika u brzini UZV-a u sva tri smjera. Ovaj podatak ukazuje na postojanje anizotropije kod litotipova kod kojih je ona naizgled vidljiva (očita) no i kod zrnskog litotipa koji je naizgled homogen. Zbog toga je princip detaljnog ispitivanja uzoraka ovisno o teksturnoj anizotropiji uvelike opravdan.

Otpornost uzoraka na habanje i klizanje klatnom

Benkovački prirodni kamen se najčešće koristi u obliku ploča za oblaganje fasada, ali i za podne obloge. Stoga je bilo neophodno odrediti otpornost na habanje (HRN EN 14157) i klizanje klatnom (HRN EN 14231) uzoraka zrnskog i mikritnog litotipa. Određivanje otpornosti na habanje provedeno je na manjem broju uzoraka od propisanog u normi (tablica 5.27). Otpornost na habanje ovisi o veličini mineralnih zrna, te se povećava s njihovim smanjivanjem (TOMAŠIĆ et al., 1992), dakle, slični rezultati su dobiveni ispitivanjem otpornosti na habanje mikritnog i zrnskog litotipa. Suhi uzorci mikritnog litotipa su otporniji na habanje od zrnskog jer imaju 20 % manji volumni gubitak (tablica 5.27). Mokri uzorci oba

litotipa u odnosu na suhe imaju 2 puta veći volumni gubitak materijala (tablica 5.27), jer voda pospješuje habanje. Prema rezultatima ispitivanja, suhi uzorci oba litotipa se kategoriziraju kao tvrdi materijal, a mokri kao mekani materijal pri habanju (tablice 4.3 i 5.27). Habanje u suhim i mokrim uvjetima nije provedeno na istim uzorcima, što bi u budućim istraživanjima trebalo uzeti u obzir.

Kod metode određivanja habanja prema Böhmeu uzorci su okretani oko svoje vertikalne osi za 90°. Na taj način su simulirani uvjeti ugrađenog kamena u podnoj konstrukciji koji je po svojoj slojnoj površini izložen habanju (KARACA et al., 2012). Tijekom ispitivanja uzorci su pokazali podjednak gubitak mase (g) (sl. 5.57) odnosno volumni gubitak ($\text{cm}^3/50 \text{ cm}^2$), što je i očekivano, jer na ispitivanoj površini nije izražena teksturna anizotropija kao što je laminacija. U ovom ispitivanju uzorci nisu bili okretani okomito i paralelno s laminacijom (teksturnom anizotropijom). Na taj način bi se utvrdio utjecaj laminacije na habanje u različitim smjerovima što je nepotrebno jer se *benkovački prirodni kamena* upotrebljava u pješačkim konstrukcijama uvijek pri istoj orijentaciji (paralelno slojnim plohama/laminaciji). Takvo ispitivanje ujedno nije bilo moguće zbog manjih dimenzija uzoraka. Površina uzoraka koja se haba iznosila je $7,07 \times 7,07 \text{ cm}^2$. Zbog male debljine ploča *benkovačkoga prirodnoga kamena* nije bilo moguće dobiti uzorak za ispitivanje ispiljen okomito na laminaciju navedenih dimenzija.

Pri ispitivanju otpornosti na klizanje klatnom mjeren je koeficijent trenja između klizača i kamena (MIJOVIĆ et al., 2008). Određivanje je provedeno na suhim i mokrim uzorcima zrnskog i mikritnog litotipa. Na taj način su simulirani suhi i kišni uvjeti pri ugradnji kamena. Površina svih uzoraka prije ispitivanja je izbrušena. Otpornost na klizanje klatnom u prvom redu ovisi o hrapavosti i koeficijentu trenja između ispitivane površine i klizača (KARACA et al., 2008). Suhi uzorci oba litotipa imaju vrijednosti SRV-a (otpornosti na klizanje klatnom) oko 66 (tablica 5.28) te spadaju u kategoriju male vjerojatnosti klizanja (tablica 4.4). Mokri uzorci oba litotipa su naknadno uranjeni dva sata u vodu zbog usporedbe dobivenih rezultata. Uzorci zrnskog litotipa u mokrom stanju imaju vrijednost SRV-a 63, a mikritni 56 (tablica 5.28). S obzirom da voda smanjuje trenje između klizača i kamena mokri uzorci očekivano pokazuju veću vjerojatnost za klizanje od suhih (tablica 5.28, sl. 5.59). Prema dobivenim rezultatima uzorci mikritnog litotipa zbog većeg upijanje vode očekivano imaju manju otpornost na klizanje od zrnskog litotipa te očekivano pokazuju široki raspon vrijednosti (sl. 5.59). Iako mokri uzorci imaju nižu vrijednost SRV-a od suhih uzoraka spadaju u istu kategoriju male vjerojatnosti klizanja (tablica 4.4). Treba naglasiti da se, zbog

povećanja otpornosti na habanje i klizanje klatnom, vidljive slojne plohe prije ugradnje u podne obloge ne bruse i ne poliraju već ostaju naglašeno prirodno hrapave.

Postojanost uzoraka na djelovanje kristalizacije soli

Na svim litotipovima određena je postojanost na djelovanje kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji soli (Na_2SO_4) kroz 15 ciklusa (HRN EN 12370). Oštećenja i promjene mase uzoraka započinju u trenutku kada kristalizacijski tlakovi, koji djeluju na stjenke pora, nadvladaju vlačnu čvrstoću kamena (ANGELI et al., 2007). Povećanje ili smanjenje mase uzoraka je posljedica kristalizacije soli u njihovim porama. Prema dobivenim rezultatima mikritni litotip pokazuje najveći porast mase uzoraka (0,049 mas. %) zbog soli iskristalizirane u njegovim porama (sl. 5.61 i 5.62). Ujedno mikritni litotip ima veću otvorenu poroznost i upijanje vode (tablice 5.7 i 5.8). Za razliku od mikritnog zrnski litotip ne pokazuje značajne promjene mase (sl. 5.61 i 5.62) jer ima malo upijanje vode (tablica 5.8). Niti jedan uzorak zrnskog i mikritnog litotipa se nije raspao tijekom ispitivanja te se može ocijeniti da su postojani na djelovanje kristalizacije soli. Za razliku od njih, laminirani litotip nije postojan, jer se pet od dvanaest uzoraka raspalo prije kraja ispitivanja. Uzorci su se raspali duž diskontinuiteta (mikropukotina) ili na granici između zrnskog i mikritnog litotipa (sl. 5.63). Navedeno je očekivano jer svaka teksturna anizotropija kamena uvjetuje jače djelovanje kristalizacijskih tlakova (TOMAŠIĆ, 2006) i veća oštećenja. Uzorci laminiranog litotipa koji se nisu raspali pokazuju povećanje mase od 0,032 mas. % (tablica 5.30; sl. 5.62). Smatra se da su uzorci koji imaju veću otvorenu poroznosti manje otporni na kristalizaciju soli od onih koji imaju manju otvorenu poroznost (FORT et al., 2002) jer ujedno imaju i veće upijanje vode.

U slučajevima kada se nakon testa za ocjenu postojanosti kamena na djelovanje kristalizacije soli ne uočavaju oštećenja važna za procjenu njegove kakvoće koriste se indirektni pokazatelji kao npr. mjerenje pada tlačne čvrstoće ili promjena brzine prolaza ultrazvučnih valova (UZV). Nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli uzorci zrnskog litotipa (tablica 5.13) pokazuju 20 % manje tlačne čvrstoće u odnosu na suhe (tablica 5.11) i 10 % u odnosu na vodom zasićene uzorke (tablica 5.12). Za razliku od zrnskog litotipa, mikritni i laminirani litotip nakon ispitivanja ne pokazuju smanjenje tlačne čvrstoće u odnosu na suhe uzorke (tablica 5.13).

Zbog povećanja poroznosti te oštećenja prirodnoga kamena djelovanjem kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji soli brzina prolaza ultrazvuka kroz takve uzorke se smanjuje (BARBERA et al., 2012). Slični rezultati su dobiveni ispitivanjem uzoraka

benkovačkoga prirodnoga kamena. Svi litotipovi, nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli, očekivano pokazuju smanjenje brzine prolaza UZV-a kroz uzorke (tablica 5.20; sl. 5.45). Zrnski litotip pokazuje smanjenje brzine čak od 7 % u odnosu na početnu. Trend smanjenja brzine UZV-a za sve litotipove od početnog do završnog ciklusa kristalizacije soli je gotovo identičan, jer uzorci imaju visoke vrijednosti koeficijenta korelacije (R_s) nakon pojedinih ciklusa (tablica 5.21). Prema dobivenim rezultatima pokušala se utvrditi promjena koeficijenta teksturne anizotropije kroz cikluse kristalizacije soli prema FORT et al. (2002; 2008). Na kraju ispitivanja kristalizacije soli koeficijent teksturne anizotropije uzoraka se očekivano povećao (sl. 5.51), odnosno značajno se smanjila brzina prolaza UZV-a u smjeru okomitom na laminaciju čak do 7 % (tablica 5.20, sl. 5.45) zbog proširenja postojećih diskontinuiteta.

Korelacija između vrijednosti tlačne čvrstoće nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli i promjene brzine UZV-a nije utvrđena (sl. 5.54). Ipak zrnski litotip pokazuje veće vrijednosti smanjenja brzine UZV-a na kraju 15-tog ciklusa, a ujedno i manju tlačnu čvrstoću. Pretpostavlja se da je djelovanjem kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji soli oslabljena veza između pojedinih zrna te je povećan porni prostor. Osim toga tijekom ispitivanja nastala su oslabljena mjesta u uzorcima duž diskontinuiteta (mikropukotina) ili kontaktnih ploha između litotipova koja usporavaju brzinu UZV-a, povećavaju koeficijent teksturne anizotropije te smanjuju tlačnu čvrstoću.

Moguće je pretpostaviti da se dio neočekivanih rezultata može objasniti nedostatkom metode. Nedostatak metode za ispitivanje postojanosti na kristalizaciju soli je u tome što se uzorak odmah potopi u zasićenu otopinu natrijevog sulfata. Na taj način otopina ne može ući u sve pore, osobito ne u mikropore u kojima zaostaju mjehurići zraka. Uzorke s manjim presjekom pora trebalo bi postepeno uranjati u otopinu Na_2SO_4 . Ipak kod uzoraka kamena u kojem prevladavaju pore veće od 1 μm otopina Na_2SO_4 može u potpunosti ispuniti sve pore (BENAVENTE et al., 2001).

Postojanost uzoraka na smrzavanje

Određena je postojanost svih litotipova na smrzavanje kroz 55 ciklusa (HRN EN 12371). Pri smrzavanju vodom zasićenih uzoraka led stvara kristalizacijske tlakove na stjenke pora uslijed čega može doći do fizičkog oštećenja kamena. Mjerenjem volumena uzoraka s porama moguće je odrediti njegovo oštećenje. Smatra se da je uzorak oštećen ako se volumen kamena s porama smanji za 1 vol. %. Uzorci zrnskog i mikritnog litotipa pri određivanju

postojanosti na smrzavanje se nisu oštetili, te ne pokazuju velike promjene volumena s porama i promjenu mase (tablica 5.31; sl. 5.67 i 5.68). Za razliku od njih uzorci laminiranog litotipa pokazuju promjene volumena s porama od 0,16 vol. %. Navedeno se može tumačiti mikroslojevitošću i prisustvom oslabljenih mjesta na kontaktu lamina različitog sastava na kojima dolazi do povećanja pornog prostora. Od 12 uzoraka laminiranog litotipa samo se jedan uzorak raspao nakon 30-tog ciklusa duž postojeće mikropukotine (sl. 5.71). Na temelju navedenog može se zaključiti da su uzorci zrnskog i mikritnog litotipa postojani na djelovanje smrzavanja, dok uzorci laminiranog litotipa nisu.

Na istim uzorcima nakon 55-tog ciklusa smrzavanja određena je tlačna čvrstoća (tablica 5.14 i sl. 5.40). Nakon ispitivanja nije zabilježeno smanjenje tlačne čvrstoće u odnosu na suhe uzorke (tablica 5.11). To se može tumačiti sukladno interpretaciji BUJA i GISBERTA (2006). Naime autori su uzorke tri varijeteta miocenskih pješčenjaka podvrgavali određivanju čvrstoće na savijanje prije i poslije ciklusa smrzavanja. Prema spomenutim autorima uzorci su bili postojani na djelovanje smrzavanja te su nakon ispitivanja svi uzorci pokazali veće čvrstoće na savijanje u odnosu na suhe uzorke. Također, i FORT et al. (2002) navode da uzorci biokalkarenita nakon smrzavanja ne pokazuju manje tlačne čvrstoće već povećane. Prema navedenim autorima ciklusi smrzavanja nemaju veliki utjecaj na tlačnu čvrstoću i čvrstoću na savijanje ispitivanih varijeteta kamena. Može se reći da se ipak radi o sporadičnim slučajevima.

Nakon svakog 8-og ciklusa (od ukupno 55) smrzavanja mjerena je brzina prolaza ultrazvučnih valova (UZV) kroz vodom zasićene uzorke. Tijekom ispitivanja svi litotipovi pokazuju osciliranje brzine prolaza UZV-a uz općenito povećanje brzine prema kraju 55-tog ciklusa smrzavanja (tablica 5.22, sl. 5.47). Na kraju ispitivanja uzorci zrnskog litotipa pokazuju 6 % veću brzinu UZV-a u odnosu na početnu. Trend povećanja brzine UZV-a kod svih litotipova gotovo je identičan od početnog do završnog ciklusa. Zabilježene su značajne vrijednosti korelacije (R_s) nakon pojedinih ciklusa (tablica 5.23, sl. 5.47). Ovi rezultati nisu sukladni ispitivanju YAVUZA (2011). Autor navodi da se općenito brzina prolaza UZV-a kroz kamen tijekom ciklusa smrzavanja smanjuje, a ne povećava. U slučaju *benkovačkoga kamena* s povećanjem broja ciklusa povećava se poroznost i proširuju se diskontinuiteti. Zbog toga se povećava volumen s porama (sl. 5.69), upijanje vode i brzina prolaza UZV-a (sl. 5.47). Općenito, brzina UZV-a bila je veća u uzorcima u kojima su pore ispunjene vodom. S povećanjem otvorene poroznosti i povećanjem upijanja vode povećavala se brzina prolaza UZV-a. U budućim ispitivanjima trebalo bi mjeriti brzinu prolaza UZV-a i na suhim uzorcima

jer bi se tada, uslijed povećanja poroznosti, brzina prolaza UZV-a trebala smanjivati. Kod uzoraka laminiranog i mikritnog litotipa prema kraju ispitivanja se očekivano povećala brzina prolaza UZV-a usmjerena paralelno s laminacijom (tablica 5.22). Prema tome koeficijent teksturne anizotropije tijekom ispitivanja se mijenjao te se na kraju očekivano povećao (sl. 5.52). Pretpostavlja se da su tijekom ispitivanja prošireni diskontinuiteti (mikropukotine) ili kontaktne plohe između litotipova koji usporavaju brzinu UZV-a usmjerenu okomito na njih. Korelacija između tlačne čvrstoće nakon 55-tog ciklusa smrzavanja i promjene brzine UZV-a nije utvrđena zbog velikog rasipanja dobivenih vrijednosti (sl. 5.55).

Nedostatak ove metode je da se kroz sve cikluse ne održava stalna zasićenost uzoraka s vodom na što je upozorila TEODORIDOU (2009). Prema tome otvorena poroznost pri svakom ciklusu neće u potpunosti biti ispunjena vodom što može utjecati na rezultate. Ipak u ovom slučaju svi litotipovi su kroz sve cikluse bili podjednako zasićeni s vodom (sl. 5.70).

Postojanost uzoraka na toplinske promjene

Tijekom ispitivanja postojanosti na toplinske promjene (HRN EN 14066) dolazilo je do fizičkog oštećenja kamena uslijed zagrijavanja i sušenja vodom zasićenih uzoraka na temperaturi od $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Nakon 20-tog ciklusa ispitivanja uzorci nisu oštećeni i njihov vanjski izgled nije promijenjen (sl. 5.72). Ipak svi litotipovi pokazuju smanjenje mase od 0,04 mas. % (tablica 5.32; sl. 5.73). Nakon ispitivanja postojanosti na toplinske promjene zrnski litotip pokazuje 35 % manje tlačne čvrstoće u odnosu na suhe uzorke (tablica 5.15; sl. 5.41). Opetovano širenje i skupljanje minerala može utjecati na slabljenje čvrstoće i veze između kristala (WESSMAN, 1997). Ostali litotipovi ne pokazuju smanjenje tlačne čvrstoće (tablica 5.15). Tijekom ispitivanja brzina prolaza UZV-a kroz sve litotipove se očekivano nije mijenjala (tablica 5.24, sl. 5.49). Korelacija između tlačne čvrstoće nakon 20-tog ciklusa ispitivanja i promjene brzine UZV-a nije utvrđena, jer uzorci pokazuju različito rasipanje vrijednosti (sl. 5.56). Na temelju navedenog ocijenjeno je da su svi litotipovi postojani na djelovanje toplinske promjene.

Usporedba svojstava zrnskog, mikritnog i laminiranog litotipa

S komercijalnog i tržišnog gledišta laminirani litotip predstavlja glavni varijetet *benkovačkoga prirodnoga kamena*. Do sada su kod gradnje gotovo uvijek korištene ploče laminiranoga litotipa. Pri tome se nije vodilo računa koji bi litotip, zrnski ili mikritni, bio

izložen opterećenju na habanje, tlak i slično, odnosno čimbenicima koji mogu utjecati na njegovo oštećenje.

Kada se *benkovački prirodni kamen* ugrađuje u vanjske podne konstrukcije orijentira se kao prirodno uslojeni kamen. Prema rezultatima ispitivanja otpornosti na habanje u suhim uvjetima mikritni litotip ima $3 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$ manji volumni gubitak (tablica 5.27), ali gotovo iste vrijednosti otpornosti na klizanje klatnom (SRV) kao zrnski litotip (tablica 5.28). Ipak mokri uzorci oba litotipa pokazuju dva puta veći volumni gubitak pri habanju od suhih uzoraka (tablica 5.27). Također mokri uzorci oba litotipa pokazuju veću vjerojatnost za klizanje od suhih s obzirom da voda smanjuje trenje pri klizanju. Uzorci laminiranog litotipa nisu postojani na djelovanje kristalizacije soli i smrzavanje. Vodom zasićeni uzorci laminiranog i mikritnog litotipa imaju koeficijent razmekšavanja manji od 0,75 (tablica 5.12). Uzorci prirodnoga kamena koji pokazuju veliko razmekšavanje ($<0,75$) zahtijevaju posebnu pozornost prilikom upotrebe (TOMAŠIĆ, 2006). Mikritni i zrnski litotip su postojani na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Od tri ispitana litotipa, samo mikritni nije pokazao smanjenje tlačne čvrstoće nakon određivanja postojanosti na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene. Pri tom ipak treba napomenuti da od tri ispitana litotipa zrnski ima najmanje vrijednosti tlačne čvrstoće nakon toplinskih promjena. Ipak svi litotipovi, a pogotovo zrnski, pokazuju značajne promjene brzine UZV-a tijekom ispitivanja postojanosti na kristalizaciju soli, smrzavanje i toplinske promjene. Može se reći da ipak kontakti različitih litotipova duž lamina predstavljaju najveći i ozbiljni diskontinuitet (mada ti diskontinuiteti naizgled nisu vidljivi) te samim time i nedostatak pri ugradnji. Prema tome tijekom ispitivanja je došlo do promjena u unutrašnjoj građi svih uzoraka, povećanja pornog prostora, proširenja prirodnih diskontinuiteta te kod nekih uzoraka (laminirani litotip) i do pucanja po diskontinuitetima (sl. 5.63 i 5.71).

7. ZAKLJUČAK

- U ovom radu su, na uzorcima *benkovačkoga prirodnoga kamena*, određena mineralno-petrografska, strukturno-teksturna, fizičko-mehanička i tehničko-tehnološka svojstva te postojanost na djelovanje kristalizacije soli, smrzavanje i toplinske promjene.
- Na temelju istraživanja izdvojena su tri litotipa: zrnski, mikritni i laminirani litotip. *Benkovački prirodni kamen* je, prema petrografskim značajkama, determiniran kao laminirani litotip, zbog izmjene lamina zrnskog i mikritnog litotipa. S komercijalnog i tržišnog gledišta laminirani litotip predstavlja glavni varijetet *benkovačkoga prirodnoga kamena*.
- Svojstva laminiranog litotipa ovise o zrnskom i mikritnom litotipu od kojih je izgrađen, te o njihovom položaju i udjelu u uzorcima. Zrnski i mikritni litotip se razlikuju prema: boji, mineralnom i kemijskom sastavu, vrsti strukturnih sastojaka, strukturno-teksturnim karakteristikama i fizičko-mehaničkim svojstvima. U ovom radu ispitivanjima su podvrgnuti uzorci laminiranog, zrnskog i mikritnog litotipa.
- U mikritnom litotipu kalcit je dominantni mineral (> 98 %). U zrnskom litotipu osim kalcita (≥ 80 %) uočena je dolomitizacija (< 20 %), ali i dedolomitizacija. Udio neotopljenog ostatka u zrnskom litotipu je 0,42 mas. %, a u mikritnom 1,48 mas. %. U uzorcima oba litotipa u malim količinama određeni su kvarc, goethit i tinjčasti minerali (vjerojatno smjesa illita i visokoillitičnog illita-smektita). Anatas i minerali glina (smektit, mješanoslojni klorit-vermikulit i kaolinit) određeni su u malim količinama u mikritnom litotipu.
- Mikritni litotip pokazuje gustu homogenu mikritnu strukturu, dok se zrnski litotip pretežno sastoji od vrlo dobro sortiranih karbonantih intraklasta te od siliciklastičnog detritusa (< 1 mas. %). Između njih se nalazi krupnokristalasti sparikalcitni cement. Dijagenetski procesi u zrnskom litotipu su rekristalizacija primarnog karbonatnog matriksa, cementacija, dolomitizacija i dedolomitizacija. Kod mikritnog litotipa uočeni su rekristalizirani dijelovi, ali i slučajevi kada je homogena struktura narušena uslijed bioturbacije. Prisutnost i intenzitet dijagenetskih promjena poput rekristalizacije, cementacije, dolomitizacije i dedolomitizacije imaju značajan utjecaj na ispitana fizičko-mehanička i tehničko-tehnološka svojstva, a samim time i na postojanost *benkovačkoga prirodnoga kamena*.

- U laminiranom litotipu, osim laminacije, uočena je oštra i nepravilna granica između mikritnog i zrnskog litotipa te diskontinuiteti kao što su mikropukotine. Mikropukotine, paralelne s laminacijom, sporadično se uočavaju u mikritnom litotipu neposredno uz granicu sa zrnskim. Također, su uočene mikropukotine koje prolaze kroz oba litotipa, približno su okomite na laminaciju, a naknadno su ispunjene i zacijeljene kalcitnim cementom.
- Strukturno-teksturane i petrografske značajke laminiranog litotipa kao laminacija, granica između lamina zrnskog i mikritnog litotipa, te prisutnost mikropukotina i mikropora te dijagenetske promjene utječu na svojstva *benkovačkoga prirodnoga kamena* kao na gustoću, poroznost te na povećanje upijanja vode, smanjenje čvrstoće na tlak i savijanje, usporavanje brzine prolaza UZV-a te smanjenje otpornosti pri kristalizaciji soli, smrzavanja i toplinske promjene.
- Zrnski litotip ima povećanu gustoću ($2,744 \text{ g/cm}^3$) zbog udjela dolomita u njemu. Vrlo malo upija vodu (0,264 mas. %) zbog male otvorene poroznosti (0,704 %). Mikritni litotip ima gustoću $2,719 \text{ g/cm}^3$ te umjereno upija vodu (1,391 mas. %). Njegova povećana otvorena poroznost (3,604 %), bioturbacija u mikritnom litotipu te minerali glina (pogotovo smektit) omogućuju čak 5 puta veće upijanje vode mikritnog litotipa u odnosu na zrnski. Za sve analizirane litotipove odnos između otvorene poroznosti i upijanja vode je linearan (koeficijent korelacije $> 0,999$).
- Krivulje količine upijene vode klasičnim postupkom i metodom kapilarnog upijanja su međusobno slične. Uzorci sva tri litotipa upili su najviše vode pri atmosferskom tlaku mjereno u mas. % u prva 24 h. Nakon 9 dana su u potpunosti bili zasićeni vodom. Kod kapilarnog upijanja mjereno u g/m^2 svi uzorci upili su najviše vode u prvih 48 h, a nakon 7 dana su bili potpuno zasićeni. Upijanje vode kod laminiranog (popunjeno $>85\%$) i mikritnog litotipa (popunjeno $>95\%$) nakon 24 h počinje se usporavati, dok su mikropore u zrnskom litotipu popunjene tek 61 % pa se sporo pune od početka sve do potpunog zasićenja.
- Očekivano uzorci laminiranog litotipa, a što je i logično, imaju prostornu masu, poroznost, upijanje vode i kapilarno upijanje vode pri atmosferskom tlaku između vrijednosti zrnskog i mikritnog litotipa od kojih su izgrađeni.
- Laminirani litotip ima četiri puta veći koeficijent anizotropije kapilarnog upijanja vode od mikritnog (20 % prema 5 %). Kod laminiranog litotipa povećava se količina

kapilarno upijene vode do 20 % kada su laminacija, mikropukotine i granica između zrnskog i mikritnog litotipa paralelni sa smjerom izdizanja vode.

- Mikritni litotip bez obzira što pokazuje brzo i povećano kapilarno upijanje vode, pri sušenju jednako brzo gubi upijenu vodu kao zrnski i laminirani.
- Zbog veće gustoće, manje poroznosti i većih kristala zrnski litotip, očekivano, ima veće brzine prolaza ultrazvučnih valova od laminiranog i mikritnog. Koeficijent teksturne anizotropije svih litotipova očekivano je veći od 1 jer je brzina prolaza UZV-a usmjerena paralelno s laminacijom veća od brzine usmjerene okomito na nju. Kod uzoraka zrnskog litotipa uočena je razlika u brzini UZV-a u sva tri smjera što ukazuje na postojanje teksturne anizotropije kod litotipova kod kojih je ona naizgled vidljiva no i kod zrnskog litotipa koji je naizgled homogen.
- Neočekivano, suhi uzorci laminiranog litotipa imaju visoke vrijednosti jednoosne tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje, pogotovo kada sila djeluje okomito na laminaciju. Određeno je da mikropukotine, koje su približno okomite na laminaciju utječu na smanjenje tlačne čvrstoće za 10 % i na čvrstoću na savijanje za 8 % kada sila djeluje paralelno s njima. Stoga kod laminiranog litotipa mikropukotine (iako su naknadno zacijeljene) imaju veći značaj na smanjenje tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje od same laminacije.
- Utvrđeno je značajno smanjenje tlačne čvrstoće (do 50 %) kod vodom zasićenih uzoraka mikritnog i laminiranog litotipa u odnosu na suhe. Laminirani litotip ima vrijednost koeficijenta razmekšavanja manji od 0,75. S povećanjem upijanja vode te zbog prisutnih minerala glina tlačna čvrstoća vodom zasićenih uzoraka mikritnog i laminiranog litotipa se i dalje smanjuje.
- Prema dobivenim rezultatima, mikritni litotip pri habanju ima 20 % manji volumni gubitak od zrnskog. Razlog tome su manji kristalići mikritnog litotipa u odnosu na zrnski. Suhi uzorci oba litotipa se kategoriziraju kao tvrdi materijal, a mokri kao mekani materijal pri habanju.
- Suhi uzorci zrnskog i mikritnog litotipa spadaju u kategoriju male vjerojatnosti klizanja jer vrijednosti SRV-a (otpornost na klizanje) iznose 66. Mokri uzorci mikritnog litotipa imaju niže vrijednosti SRV u iznosu od 56 te na njima lakše dolazi do klizanja jer voda smanjuje trenje između klizača i kamena.
- Uzorci zrnskog i mikritnog litotipa pokazali su se tek dijelom postojani na djelovanje kristalizacijskih tlakova pri kristalizaciji soli. Veći broj uzoraka tijekom 15 ciklusa

ispitivanja nije pokazao značajne promjene mase niti je bio oštećen. No ipak pet uzoraka laminiranog litotipa raspalo se uslijed kristalizacijskih tlakova prije kraja ispitivanja te nije postojan na djelovanje kristalizacije soli. Uzorci su se raspali duž prirodnih diskontinuiteta (mikropukotina) ili na granici između zrnskog i mikritnog litotipa.

- Svi uzorci nakon 15-tog ciklusa kristalizacije soli pokazali su smanjenje brzine prolaza UZV-a (ultrazvučnih valova) do 7 %. Pretpostavlja se da je djelovanjem kristalizacijskih tlakova oslabljena veza između pojedinih zrna i povećan porni prostor. Tijekom ispitivanja nastala su oslabljena mjesta u uzorcima duž diskontinuiteta (mikropukotina) ili kontaktnih ploha između litotipova koja smanjuju brzinu UZV-a. Koeficijent teksturne anizotropije se s povećanjem broja ciklusa očekivano povećao jer se smanjila brzina UZV-a u smjeru okomitom na laminaciju.
- Uzorci zrnskog i mikritnog litotipa pokazali su se postojani na smrzavanje jer tijekom ispitivanja nisu bili oštećeni. S povećanjem broja ciklusa ispitivanja brzina UZV-a se povećala jer se u uzorcima svih litotipova povećao porni prostor ispunjen s vodom.
- Svi litotipovi pokazali su se postojani na djelovanje toplinskih promjena. Nakon ispitivanja uzorci nisu bili oštećeni, a masa im se smanjila za manje od 0,05 mas. %.

Rezultati ispitivanja, dobiveni u ovom radu, mogu biti vrlo korisni za vrednovanje dekorativnog, tehničkog i tehnološkog kriterija prirodnoga kamena. Na dekorativnost *benkovačkoga prirodnoga kamena* utječu način njegove ugradnje i površinske obrade, zatim boja, laminacija, mikropukotine, crveni limonitni tragovi, mat sjaj te vidljivi ihnofosili na slojnim ploham uzoraka. Tehnički kriterij je osnovni za ocjenu mogućnosti primjene kamena u pojedinim konstrukcijama jer su njim obuhvaćene sve značajke pri prosudbi fizikalnih, mehaničkih i kemijskih svojstava prirodnog kamena važnih za njegovu trajnost i postojanost. Prema dobivenim rezultatima uzorci laminiranog litotipa nisu postojani na djelovanje kristalizacije soli i smrzavanje te imaju koeficijent razmekšavanja manji od 0,75. Prema tome uzorci laminiranog litotipa zahtijevaju posebnu pozornost prilikom upotrebe. Do sada gotovo uvijek su korištene ploče laminiranoga litotipa. Pri tome se nije vodilo računa koji bi litotip, zrnski ili mikritni, bio izložen opterećenju na habanje, tlak i slično odnosno čimbenicima koji mogu utjecati na njegovo oštećenje, što bi u budućoj upotrebi trebalo paziti.

8. LITERATURA

- Akin, M. & Özsan, A. (2011): Evaluation of the long-term durability of yellow travertine using accelerated weathering tests. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 70, 1, 101-114.
- Andriani, G.F. & Walsh, N. (2003): Fabric, porosity and water permeability of calcarenites from Apulia (SE Italy) used as building and ornamental stone. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 62, 77-84.
- Angeli, M., Bigas, J.P., Benavente, D., Menendez, B., Hebert, R. & David, C. (2007): Salt crystallization in pores: quantification and estimation of damage. *Environmental Geology*, 52, 205–213.
- Babić, Lj. & Zupanić, J. (1983): Paleogene clastic formations in northern Dalmatia.– U: Babić, Lj. & Jelaska, V. (ur.): Contributions to Sedimentology of some Carbonate and Clastic Units of the Coastal Dinarides. Excursion Guidebook, International Association of Sedimentologists, 4th Regional Meeting, Split, 37–61.
- Babić, Lj. & Zupanić, J. (1988): Coarse-grained alluvium in the Paleogene of northern Dalmatia (Croatia, Yugoslavia).– Rad JAZU, 441 (23), 139–164, Zagreb.
- Babić, Lj. & Zupanić, J. (1990): Progradacijski sljedovi u paleogenskom klastičnom bazenu Vanjskih Dinarida, od sjeverne Dalmacije do zapadne Hercegovine.– Rad JAZU, 449 (24), 319–343, Zagreb.
- Babić, Lj., & Zupanić, J. (2007): Major events and stages in the sedimentary evolution of the Paleogen Promina basin (Dinarides, Croatia). – *Natura Croatica*, 16/4, 215-232.
- Babić, Lj., Zupanić, J. & Lužar-Oberiter, B. (2010): Ekскурzija B3- Evolution of a Dinaric foreland basin fill: flysch and molasse of North dalmatia. U: Horvat, M. (ur.): 4. Hrvatski geološki kongres - Vodič ekскурzija, Šibenik, 179-201.
- Barbera, G., Barone, G., Mazzoleni, P. & Scandurra, A. (2012): Laboratory measurement of ultrasound velocity during accelerated aging tests: implication for the determination of limestone durability. *Construction and Building Materials*, 36, 977-983.
- Bilbija, N. (1984): Tehnička petrografija, Svojsva i primjena kamena. Naučna knjiga, Beograd, 239 p.
- Benavente, D., Garca del Cura, M.A., Bernabeu, A. & Ordonez, S. (2001): Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method. *Engineering Geology*, 59, 313-325.
- Briševac, Z. (2012): Model međuovisnosti fizikalno-mehaničkih značajki karbonatnih stijena. Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 170 p.
- Buy, O & Gisbert, J. (2007): Petrophysical characterization of three commercial varieties of miocene sandstones from the Ebro valley. *Materiales de Construcción*, 57/287, 63-74.
- Chen, T.C., Yeung, M.R. & Mori, N. (2004): Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze–thaw action. *Cold. Reg. Sci. Technol.*, 38,127–136.
- Chilingar, G.V., Bissell, H.J. & Wolf, K.H. (1979): The Diagenesis of Carbonate sediments and Epigenesis (or Catagenesis) of Limestone. In: Larsen, G. & Chilingar, G.V. (ed.): Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks. – Elsevier Publ. Co., 247-422, 579p.
- Choquette P.W. & Pray L.C. (1970) Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *Am. Assoc. Petro. Geoll. Bull.*, 54, 207–250.
- Crnković, B. & Rokić, Lj. (1981): Toplinska postojanost prirodnog kamena. *Građevinar*, 33, 12, 525-528.

- Crnković, B. & Šarić, Lj. (2003): Građenje prirodnim kamenom. Institut građevinarstva Hrvatske, Zagreb, 380 p.
- Davey, A., Heath, B., Hodges, D., Milne, R. & Palmer, M. (1979): The Care and Conservation of Georgian Houses (A Maintenance Manual). Masonry wall constructions, 61-68, London-Edinburgh.
- DeCelles, P. & Gilles, K. (1996): Foreland basin systems. Basin research, 8, 105-123.
- Donelli, I. & Štambuk-Giljanović, N. (2004): Uporaba vodovodne vode za desalinizaciju kamenih spomenika. Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske, 28, 137-144.
- Dunham J.B. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. U: Ham, W. E. (ur.): Classification of Carbonate Rocks. Am.Ass.petrolog.Geol.Mem., 1,108-121.
- Embry, A.F. & Klovan E.J. (1972): Absolute water depths of Late Devonian paleoecological zones. Geol.Rdsch., 61/2,672-686.
- Fitzner, B. (1988): Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen dem Hohlräumgefüge von Naturstein und physikalischen Verwitterungsvorgängen. Mitt. Ingenieurgeol. Hydrogeol., 29, 217.
- Flügel, E. (1982): Microfacies analysis of limestones. Springer-Verlag, Berlin, 633 p.
- Folk, R.L. (1962): Spectral subdivision of limestone types. U: Ham, W. E. (ur.): Classification of Carbonate Rocks. Am.Ass.petrolog.Geol.Mem., 1,162-84.
- Fort, R., Bernabeu, A., Garca del Cura, M.A., Lopez de Azcona, M.C., Ordonez, S. & Mingarro, F. (2002): Novelda Stone: widely used within the Spanish architectural heritage. Materiales de Construcción, 52, 266, 19-32.
- Fort, R., Fernandez-Revuelta, B., Varas, M.J, Alvarez de Buergo, M. & Taborda-Duarte M. (2008): Influence of anisotropy on the durability of Madrid-region Cretaceous dolostone exposed to salt crystallization processes. Materiales de Construcción, 58, 289-290, 161-178.
- Garcia Del Cura, M. A., Benavente, D., Bernabeu, A., Fort, R., La Iglesia, A. & Ordonez, S. (2005): Use of the microcrystalline limestone as building material: the „Gris Pulpis“ case. Materiales de Construcción, 55, 277, 5-23.
- Gomez-Heras, M. & Fort, R. (2007): Patterns of halite (NaCl) crystallization in building stone conditioned by laboratory heating regimes. Environmental Geology, 52, 259-267.
- Grimani, I., Šikić, A. & Šimunić, A. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Knin.– Inst. geol. istraž. Zagreb, Savezni geol. zavod, Beograd.
- Ivanović, A., Sakač, K., Marković, S., Sokač, B., Šušnjar, M., Nikler, L. & Šušnjara, A. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Obrovac L 33-128 – Inst. geol. istraž. Zagreb (1962–1967), Savezni geol. zavod, Beograd.
- Ivanović, A., Sakač, K., Sokač, B., Vrsalović-Carević, J. & Zupanić, J. (1976): Osnovna geološka karta SFRJ 1: 100.000. Tumač za list Obrovac L 33-128 – Inst. geol. istraž. Zagreb (1967), Savezni geol. zavod, Beograd, 61p.
- Ivanović, A., Sikirica, V., Marković, S. & Sakač, K. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Drniš.– Inst. geol. istraž. Zagreb, Savezni geol. zavod, Beograd.
- Kahraman, S. (2001): Evaluation of simple methods for assessing the uniaxial compressive strength of rock, International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 38, 981-994.
- Kahraman, S. & Yeken, T. (2008): Determination of physical properties of carbonate rocks from P-wave velocity. Bulletin of Engineering Geology and Environment, 67, 277-281.
- Karaca, Z. (2010): Water absorption and dehydration of natural stone versus time. Construction and Building Materials, 24, 5, 786-790.

- Karaca, Z., Gunes Yilmaz, N. & Goktan, R. M. (2012): Considerations on the European Standard EN 14157 Test Methods: Abrasion Resistance of Natural Stones Used for Flooring in Buildings. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 45, 103-111.
- Karaca, Z., Gurcan, S., Vebhi Gokce, M. & Sivrikaya, O. (2013): Assessment of the results of the pendulum friction tester (EN 14231) for natural building stones used as floor-coverings. *Construction and Building Materials*, 47, 1182-1187.
- Kiliç, A. & Teymen, A. (2008): Determination of mechanical properties of rocks using simple methods. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 67, 237-244.
- Kovacs, T. (2009): Durability of crystalline monumental stones in terms of their petrophysical characteristics. *Doktorska disertacija, Sveučilište u Ovidu*, 215p.
- Kršinić, A. & Tomašić, I. (2009): Utjecaj pigmenta i primjesa na postojanost boje i dekorativnost prirodnog kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1-2, 77-86.
- Leighton, M.V. & Pendexter, C. (1962): Carbonate rock types. In: Ham W.E. (ed) *Classification of Carbonate Rock*. *Am. Assoc. Petrol. Geologists.*, 1, 33-61.
- Lukšić, B., Mrinjek, E., Pencinger, V. & Sremac, J. (2003): Benkovac Stone – Storm influenced shallow shelf sediments of Promina group. *Knjiga sažetaka, 3. Hrvatski geološki kongres, Opatija, 89-90, Zagreb*.
- Mamužić, P. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Šibenik.– *Inst. geol. istraž. Zagreb, Savezni geol. zavod, Beograd*.
- Maričić, A. & Tomašić, I. (2013a): Properties and durability of benkovac platy stone. *Book of extended abstracts EMABM 2013*. Hjorth Jakobsen U., Rasmussen A., Hamann Sey M. (ur.). - Helsingor, Danska: Danish Technological Institute, 87-90.
- Maričić, A. & Tomašić, I. (2013b): Neka svojstva *benkovačkog prirodnog kamena* važna pri određivanju mogućnosti upotrebe. *Zbornik sažetaka V savjetovanja geologa Bosne i Hercegovine: Babajić, E., Đurić, N., Hrvatović, H., Skopljak, F. (ur.). Fojnica, BIH : Udruga geologa Bosne i Hercegovine, 307-313*.
- Mijović, B., Mustapić, N & Peček, N. (2008): Ispitivanje protusklikih karakteristika materijala podnih obloga. *Sigurnost*, 50, 2, 79-86.
- Mikša, G. (2011): *Ihnocenoze i paleoekologija Prominskih naslaga Dalmacije i eocenskih taložina u podmorju sjevernog Jadrana*. *Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu*, 211p.
- Mikša, G., Mrinjek, E. & Vlahović, I. (2010): Benkovac Stone mb. - 'flysch trace fossils' in the shallow water setting. – U: Horvat, M. (ur.): *Knjiga sažetaka, 4. Hrvatski geološki kongres, Šibenik, 97-98, Zagreb*.
- Myrow, P.M. & Southard, J.B. (1996): Tempestite deposition. *Journal of Sedimentary research*, 66/5, 875-887.
- Mrinjek, E. (1993a): Conglomerate fabric and paleocurrent measurement in the braided fluvial system of the Promina Beds in northern Dalmatia (Croatia).– *Geol. Croat.*, 46/1, 125–136.
- Mrinjek, E. (1993b): Sedimentology and depositional setting of alluvial Promina Beds in northern Dalmatia, Croatia.– *Geologia Croatica*, 46/2, 243–261.
- Mrinjek, E. (1994): Internal architecture of alluvial Promina Beds in northern Dalmatia, Croatia.– *Acta geol.*, 24/1–2, 1–36.
- Mrinjek, E. (2008): The Promina beds in canyon of Krka River and Bribirske Mostine.– U: Marjanac, T. (ur.): *Guidebook, 5th ProGEO International Symposium, Rab Island, Croatia. Progeo – Croatia, 2008, 37–77, Zagreb*.
- Mrinjek, E., Pencinger, V., Sremac, J. & Lukšić, B. (2005): The Benkovac stone Member of the Promina Formation: A late Eocene Succession of Storm-Dominated Shelf Deposits. *Geologia Croatica*, 58/2, 163-184.

- Mrinjek, E., Pencinger, V. & Sremac, J. (2007): The stacked shallow coarse-grained mouth-bar type deltas in Promina Formation: a Late Eocene prograding succession in Bribir area, Northern Dalmatia, Croatia.– Abstracts, 25th IAS meeting, Patras, Greece.
- Mrinjek, E. & Pencinger, V. (2008): The Benkovac Stone – a building stone from the Promina Beds: A Late Eocene heterolithic succession of storm-dominated shelf deposits with highly diverse trace fossils. U: Marjanac, T. (ur.): Guidebook, 5th ProGEO International Symposium, Rab Island, Croatia. Progeo – Croatia, 105-125, Zagreb.
- Mrinjek, E., Pencinger, V., Matičec, D., Mikša, G., Bergant, S., Velić, I., Velić, J., Prtoljan, B. & Vlahović, I. (2010a): Sedimentology, origin and depositional setting of sandstone beds within the oldest Promina Deposits (Middle to Upper Eocene) of Northern Dalmatia, Croatia.– U: Horvat, M. (ur.): Knjiga sažetaka, 4. Hrvatski geološki kongres, Šibenik, 24–25, Zagreb.
- Mrinjek, E., Pencinger, V., Matičec, D., Mikša, G., Bergant, S., Velić, I., Velić, J., Prtoljan, B. & Vlahović, I. (2010b): Carbonate olistoliths and megabeds within Middle to Upper Eocene Promina Deposits: a sedimentary response to thrusting and fold growth in the Dinaric Foreland Basin.– U: Horvat, M. (ur.): Knjiga sažetaka, 4. Hrvatski geološki kongres, Šibenik, 26–27, Zagreb.
- Mrinjek, E., Pencinger, V., Nemec, W., Vlahović, I. & Matičec, D. (2011): The effects of blind-thrust folding on foreland sedimentation: examples from the Eocene–Oligocene Dinaric foreland basin of Croatia.– Abstracts, 28th IAS Meeting, Zaragoza, Spain, 443.
- Mutti, E., Bernoulli, D., Lucchi, F.R. & Tinterri, R. (2009): Turbidites and turbidity currents from Alpine flysch to the exploration of continental margins. *Sedimentology*, 56, 267-318.
- Noffke, N. (2010): *Geobiology: Microbial mats and sandy Deposits from the Archean Era to today*. Springer-Verlag, 194 p.
- Pedić, T. (2012): *Mogućnost procjene i povećanja iskoristivosti benkovačkog prirodnog kamena u ležištu „Pridraga“*. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 53 p.
- Pencinger, V. (2012): *Sedimentološke i stratografske značajke Prominskih naslaga sjeverozapadne Dalmacije*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 195p.
- Pencinger, V. & Mrinjek E. (2010): *Paleogeni boksiti područja Obrovca i „Benkovački kamen“ Mejanice*. 4. Hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija, Šibenik. U: Horvat, M. (ur.): *Ekskurzija A2 – Geološka ekskurzija kroz hrvatske Dinaride: geologija, hidrogeologija i mineralne sirovine*. 122-128.
- Prikryl, R. (2001): Some microstructural aspects of strength variation in rocks. *Int. J. Rock. Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.*, 38, 5, 671–682.
- Rodriguez-Navarro, C. & Doehne, E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 191-209.
- Ruedrich, J. & Siegesmund, S. (2007): Salt and ice crystallization in porous sandstones. *Environmental Geology*, 52, 225-249.
- Schubert, R. (1904): *Das Verbreitungsgebiet der Prominashichten im Kartenblatte Novigrad–Benkovac*.– *Jb. Geol. R. A.* 54, N 4, 461–510, Wien.
- Seilacher, A. (1964): Sedimentological classification and nomenclature of trace fossils. *Sedimentology*, 3, 253-256.
- Seilacher, A. (1967): Bathymetry of trace fossils. *Marine Geology*, 5, 413-428.
- Seilacher, A. & Mrinjek, E. (2011): Benkovac stone (Eocene, Croatia): a deep-sea Platenkalk? *Swiss Journal of Geoscience*, 104, 1-8.

- Sharma, P.K. & Singh, T.N. (2008): A correlation between P-wave velocity, impact strength indeks, slake durability indeks and uniaxial compressive strength. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 67, 17-22.
- Sidraba, I., Normandin, K.C., Cultrone, G., & Scheffler, M.J. (2004): Climatological and regional weathering of Roman travertine. *Proceedings of the International Conference Lux Lapis (Light and Stone) 2002 Arhitectural and sculptural stone in cultural landscape*, 211-228. Charles University in Prague, The Karolinum Press, Prague.
- Simpson, J. (1985): Stylolite-controlled layering in a homogeneous limestone: pseudo-bedding produced by burial diagenesis. *Sedimentology*, 32, 495-505.
- Stache, G. (1889): Die Liburnische Stufe und deren Grenz-Horizonte. Eine studie uber die Schichtenfolgen der Cretacisch-Eocanen oder Protocanen Landbildungsperiode im Beriche der Kustenlander von Osterreich-Ungarn. *Abh. Geol. Reichsanst.*, 13, 1-170, Wien.
- Strgar, H., Domitrović, D. & Kovačević Zelić, B. (2011): Utjecaj temperature i relativne vlažnosti u laboratoriju na ispitivanje kapaciteta upijanja vode. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 23, 67-76.
- Šikić, D. (1969): O razvoju paleogena i lutetskim pokretima u sjevernoj Dalmaciji.– *Geol. vjesnik*, 22, 309–331.
- Šimunić Buršić, M., Aljinović, D. & Cancelliere, S. (2007): Kirmenjak-Pietra d'Istria: a preliminary investigation of its use in Venetian architectural heritage. In: Prikryl, R. & Smith, B.J. (eds) *Building stone decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London, 63-68.
- Theodoridou, M. (2009): Physical and mineralogical changes of Hungarian monumental stones exposed to different conditions: stone-testing in-situ and under laboratory conditions. *Doktorski rad, Sveučilište u Bolonji*, 124 p.
- Tišljar, J. (1994): *Sedimentne stijene*. Školska knjiga, Zagreb, 422 p.
- Tišljar, J. (2001): *Sedimentologija karbonata i evaporita*. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 375 p.
- Tišljar, J., Đokić, Z. & Ženko, T. (1997): Influence of sedimentary environment on the technical properties of the lower cretaceous limestones from the Lakovići quarry in Istria (Croatia). *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 9, 23-39.
- Tomašić, I. (2006a): Homogeneity and inhomogeneity impact on ageing and properties of natural stone. *Proceedings of the fifteenth international symposium – Mine Planning and Equipment Selection*, I, 741-747, Torino.
- Tomašić, I. (2007a): Desalinizacija kamenih fasada, konstrukcija i spomenika. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1-2, 47-54.
- Tomašić, I. (2008): Sea salts as a most damaging factor of stone construction. *Second International Congress Dimension Stones, (Dimension stones: XXI Century Challenges – Proceedings of the Second International Congress in Carrara)*, 299-304, Pisa (Italy).
- Tomašić, I. & Ženko, T. (1993): Utjecaj strukturno teksturnih značajki i dijagenetskih procesa na poroznost arhitektonskog kamena. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 5, 165-172.
- Tomašić, I. & Fistrić, M. (1998): Utjecaj teksturnih značajki na ugradnju kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1-2, 61-66.
- Tomašić, I., Salopek, B. & Krasić, D. (1990): Utjecaj dijagenetskih i tektonskih procesa u dolomitima na njihovo sitnjenje. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 2, 47-51.
- Tomašić, I. Ženko, T. & Aljinović, S. (1992): Otpornost dolomitnih agregata na udarno-habajuća opterećenja i zamrzavanje. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 4, 119-126.
- Tomašić, I., Fistrić, M. & Vrkljan, M. (1997): Estimation of Resistance of Stone aggregates to Recrushing. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 9, 41-47.

- Tomašić, I., Vrkljan, M., Helinger, G., Bušić, M. & Tibljaš, D. (2000): Postojanost trahit-trahiandezita ugrađenog na pješačko-kolničkoj konstrukciji. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 12, 89-98.
- Tomašić, I., Lukić, D., Peček, N. & Kršinić, A. (2009): Važnost ispitivanja kapilarne vodoupojnosti prirodnog kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 3-4, 17-27.
- Tomašić, I., Lukić, D., Peček, N. & Kršinić, A. (2011): Dynamics of capillary water absorption in natural stone. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 70, 673-680.
- Tomašić, I., Pedić, T. & Maričić, A. (2013): Procjena cjelovitosti i iskoristivosti benkovačkog pločastog kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*, 1-2, 33-45.
- Tucker, M.E. (2008): *Petrologija sedimenata*. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 262 p.
- Vielba Cuerdo, C. & Hernandez Olivares, F. (2002): Test to characterize the behaviour of natural stone in contact with water. *Materiales de Construcción*, 52/267, 43-54.
- Vlahović I., Mandić, O., Mrinjek, E., Bergant, S., Čosović, V., Leeuw, A., Enos, P., Hrvatović, H., Matičec, D., Mikša, G., Nemec, W., Pavelić, D., Pencinger, V., Velić, I. & Vranjković, A. (2012): Marine to continental depositional systems of Outer Dinarides foreland and intra-montane basins (Eocene-Miocene, Croatia and Bosnia and Herzegovina). *Journal of Alpine Geology*, 54, 405-470.
- Wessman, L. (1997): *Studies on the frost resistance of natural stone*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Lundu, 199p.
- Winkler, E.M. (1968): Frost damage to stone and concrete: geological considerations. *Engineering Geology*, 2/5, 315-323.
- Winkler, E.M. (1997): *Stone In Architecture: Properties, Durability*. Springer-Verlag Berlin, 313 p.
- Winkler, E.M. & Singer, P.C. (1972): Crystallization pressure of salt in stone and concrete. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83/11, 3509-3514.
- Yavuz, H., Ugur, I. & Demirdag, S. (2008): Abrasion resistance of carbonate rocks used in dimension stone industry and correlations between abrasion and rock properties. *Int. J. Rock. Mech. Min. Sci.*, 45, 260-267.
- Yavuz, H. (2011): Effect of freeze-thaw and thermal shock weathering on the physical and mechanical properties of an andesite stone. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 70, 2, 187-192.
- Žunec, N. (2006) (ed.): *Atlas rudarstva Republike Hrvatske*. Springer Business Media, 199 p.

Ispitne norme:

- Munsell color chart (2009): Geological rock-color chart with genuine Munsell color chips. (2009 year revised). <http://www.hq.nasa.gov/alsj/Geo.Rock.Clr.Chart.pdf>; (1.10.2013).
- HRN EN 1925 (2008): Metode ispitivanja prirodnoga kamena - Određivanje koeficijenta upijanja vode kapilarnošću.
- HRN EN 1926 (1999): Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje tlačne čvrstoće.
- HRN EN 1936 (1999): Metode ispitivanja prirodnoga kamena - Određivanje gustoće i prostorne mase, ukupne i otvorene poroznosti.
- HRN EN 12370 (1999): Metode ispitivanja prirodnoga kamena - Određivanje otpornosti na kristalizaciju soli.
- HRN EN 12371 (1999): Metode ispitivanja prirodnoga kamena - Određivanje otpornosti na smrzavanje.
- HRN EN 12372 (1999): Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje čvrstoće pri savijanju pod koncentriranim opterećenjem.
- HRN EN 13755 (2001): Metode ispitivanja prirodnoga kamena - Određivanje upijanja vode pri atmosferskom tlaku prema normi.

HRN EN 14066 (2003): Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje otpornosti na starenje od toplinskih promjena.

HRN EN 14157 (2008): Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje otpornosti na abraziju.

HRN EN 14231 (2004): Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje otpornosti na klizanje klatnom.

HRN EN 14579 (2008): Metode ispitivanja prirodnog kamena - Određivanje brzine širenja zvuka.

Neobjavljeno:

Dunda, S., Kujundžić, T., Globan, M. & Matošin, V. (2003): Digitalni udžbenik: Eksploatacija arhitektonsko-građevnog kamena, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

Jovičić, D. (2007): Elaborat o rezervama arhitektonsko-građevnog kamena i tehničko-građevnog kamena u istražnom prostoru „Torine-Viktor“ kod Benkovca. Zagreb, Geo-kamen d.o.o.

Poljak, D. & Martinić, T. (1993): Elaborat o obnovi rezervi u ležištu arhitektonsko-građevnog kamena Kupinovo-Kupinovo istok (eksploatacijsko polje „Pučišća“).

Tomašić, I. (2006b): Tehnička petrografija I. Skripta za studente geologije. 103 p.

Tomašić, I. (2007b): Primjenjena geologija. Skripta za studente. 97 p.

Životopis

Ana Maričić (rođena Kršinić) dipl. ing. geol. (mb. znanstvenika 301004) rođena je 13. veljače 1981. u Dubrovniku gdje je 1999. godine završila Gimnaziju prirodoslovno-matematički smjer. Iste godine je upisala studij geologije na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Godine 2007. s odličnim uspjehom je obranila diplomski rad pod naslovom „Mineralne parageneze sa granatom, andaluzitom i turmalinom u leukogranitu Srednje Rijeke (Moslavačka gora)“ pod mentorstvom doc.dr.sc. Vesnice Garašić.

Od rujna 2007. do prosinca 2007. godine je radila u Geofizici d.d. kao mlađi inženjer u sektoru seizmike. Od siječnja 2008. zaposlena je kao znanstvena novakinja-asistentica na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta na znanstvenom projektu MZOS-a „Dinarski krš: geološka evolucija, mineralne sirovine, paleotla i tla“ - 195-1953068-2704 (voditelj: prof.dr.sc. Goran Durn). Iste godine upisuje prvu godinu na poslijediplomskom doktorskom studiju na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu smjer Geološko inženjerstvo.

Kao asistentica sudjeluje u nastavi kolegija na preddiplomskom i diplomskom studiju iz Primijenjene geologije, Tehničke petrografije I, Tehničke petrografije II, Ekonomske geologije i Ležišta građevinskih materijala. Također sudjeluje u izvođenju nastave na preddiplomskom studiju Šumarskog fakulteta iz kolegija Petrologija s geologijom. Ukupno u nastavi sudjeluje sa 120 norma sati. Pomagala je pri izradi šest završnih i jednog diplomskog rada pod mentorstvom prof.dr.sc. Ivana Tomašića. Sudjeluje na projektu Sedimentne i vulkanske stijene, orudnjenje i mineralni resursi Dinarida voditeljice prof.dr.sc. Dunje Aljinović.

Popis radova (izvor: <http://bib.irb.hr/>):

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Tomašić, I.; Lukić, D.; Peček, N. & Kršinić, A. (2011): Dynamics of capillary water absorption in natural stone. Bulletin of engineering geology and the environment. 70, 4; 673-680.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Tomašić, I.; Pedić, T. & Maričić, A. (2013): Procjena cjelovitosti i iskoristivosti benkovačkog pločastog kamena. Klesarstvo i graditeljstvo. 1-2; 33-45.

2. Kršinić, A. & Tomašić, I (2009): Utjecaj pigmenta i primjesa na postojanost boje i dekorativnost prirodnog kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*. 1-2; 77-86.
3. Tomašić, I.; Kršinić, A.; Radić, S. & Vlahović, M. (2009): Istražno bušenje u svrhu vrednovanja ležišta prirodnog kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*. 1-2; 66-76.
4. Tomašić, I.; Lukić, D.; Peček, N. & Kršinić, A. (2009): Važnost ispitivanja kapilarne vodoupojnosti prirodnog kamena. *Klesarstvo i graditeljstvo*. 3-4; 17-27.
5. Kršinić, F. & Kršinić, A (2012): Radiolarians in the Adriatic Sea plankton (Eastern Mediterranean). *Acta Adriatica*, 53, 2, 189-212.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunar.ec.

1. Maričić, A. & Tomašić, I. (2013): Neka svojstva benkovackog prirodnog kamena važna pri određivanju mogućnosti upotrebe. *Zbornik sažetaka V savjetovanja geologa Bosne i Hercegovine: Babajić, E., Đurić, N., Hrvatović, H., Skopljak, F. (ur.). Fojnica, BIH : Udruga geologa Bosne i Hercegovine, 307-313.*
2. Maričić, A. & Tomašić, I. (2013): Properties and durability of benkovac platy stone. *Book of extended abstracts EMABM 2013. Hjorth Jakobsen U., Rasmussen A., Hamann Sey M. (ur.). Helsingor, Danska: Danish Technological Institute, 87-90.*
3. Tomašić, I. & Kršinić, A. (2010): Some important facts for estimation of natural stone deposits during the exploration. *Global Stone Congress, Alicante, Spain.*

Sažeci u zbornicima skupova

1. Barudžija, U.; Kršinić, A.; Kozarić, S.; Tadej, N. & Fistrić, M. (2010): Litofacijesi, dijagenetski procesi i fizičko-mehanička svojstva stijena kamenoloma K-3 na području Sinawin-Sha'wa u Libiji. 4. Hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem - Knjiga sažetaka. Horvat, M. (ur.). Zagreb: Hrvatski geološki institut, 8-9.
2. Tomašić, I. & Kršinić, A. (2010): Geological Approach to Rock Mass Stability and Feasibility During the Exploitation and Excavation in Hard Rock Masses. 4. Hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem - Knjiga sažetaka: Horvat, M. (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut, 178-179.
3. Garašić, V.; Kršinić, A.; Schuster, R. & Vrkljan, M. (2007): Leucogranite from Srednja Rijeka (Moslavacka Gora, Croatia). *Abstract volume 8th Workshop on Alpine geological studies. Froitzheim, N.; Bousquet, R.; Fügenschuh, B.; Schmid, S., Tomljenovic, B. (ur.). Bonn : University Bonn, 21-21.*