
DETERMINATION OF THE PORE SIZE DISTRIBUTION IN THE WEATHERED AND FRESH MARBLE

PËRCAKTIMI I SHPËRNDARJES SË MADHËSISË SË POREVE NË MERMERIN E ALTERUAR DHE TË FRESKËT

FLURIJE SHEREMETI-KABASHI^a, ROLF SNETHLAGE^b, BEHXHET SHALA^c

^a Departamenti i Gjeologjisë; Universiteti i Prishtinës; 40000 Mitrovicë; KOSOVË;

^b Enti i Bavarisë për Konservim; Hofgraben 4, D-80539 München; GJERMANI;

^c Departamenti i Gjeologjisë; Universiteti i Prishtinës; 40000 Mitrovicë; KOSOVË

flurije@lycos.com

AKTET V, 2: 179 - 185, 2012

PËRMBLEDHJE

Kërkimi ka pasur qëllim përcaktimin e shpërndarjes së madhësisë së poreve në mermerin Carrara. Matjet janë zbatuar në prova të mermerit të alteruar dhe të freskët, të marra në kube të mermerit Carrara 20x20x20cm, të ekspozuar në Institutin e Gjeologjisë në München (Gjermani) nga projekti internacional EUROMARBLE. Nga matje përmes porozimetrisë me Hg janë regjistruar poret me rreze në mes 0,03 dhe 200µm. Përmes këtyre matjeve është hulumtuar edhe ndryshimi i strukturës dhe madhësisë së poreve në proceset e alterimit gjatë cikleve ndërruese ngrirje – shkrirje dhe një ngarkese termike në temperaturë maksimale 500°C. Shumica e provave të hulumtuara tregojnë dukshëm varësi drejtimi të shpërndarjes së madhësisë së poreve përgjatë boshteve optike c, që korrelojnë me mbërthimin e shkëmbit. Ndryshimet specifike në porozitet, që karakterizohen me shpërndarjen e rrezeve të poreve, kontrollojnë thithjen e ujit kapilar. Kështu, këto hulumtime mund të ndihmojnë projektet për restaurim dhe konservim të mermerit Carrara.

Fjalët çelës: mbërthimi, mermeri, madhësia e poreve, porozimetria me Hg

SUMMARY

The aim of the research was the determination of the pore size distribution in Carrara marble. Measurements were carried out in the weathered specimens and fresh marble, taken in Carrara marble cubes 20x20x20cm, exposed at the Institute of Geology in Munich (Germany) under the frame of international project EUROMARBLE. From measurements by Hg-porosimetry are registered pores with radius between 0.03 and 200µm. Through these measurements is investigated also the change of structure and pore size in alteration processes during the alternate freeze – thaw cycles and a thermal load in a maximum temperature of 500C. Most of the investigated samples show a pronounced directional dependence of the pore size distribution to the optical c-axis, which can be correlated with the rock fabric. Specific differences in the type of porosity, which can be characterized by the pore radii distribution, control significantly the capillary water uptake. Thus, this kind of investigations can help restoration and conservation of Carrara marble.

Key words: fabric, marble, pore size, Hg-porosimetry.

1. HYRJJE

Mermeri, si një gur natyror i rëndësishëm për punimin e monumenteve, objekteve dhe skulpturave, është përdorur për më shumë se

2000 vjet. Një pjesë e madhe e trashëgimisë kulturore evropiane është ndërtuar nga mermeri, si Partenoni, Erehteioni dhe Propileni. Megjithatë, rritja e rënies së objekteve të

mermerit tregon që ky gur natyror mund të jet problematik dhe në shumë raste për stabilizim të strukturës së tij, është i domosdoshëm konservimi (Sheremati-Kabashi at al 2011). Një numër i madh i problemeve tipike fillojnë me dëmtime të pjesërishte e mund të përfundojnë me rënie të plotë të skulpturave ose fasadave, rasti i sallës Finlandia në Helsinki (Ritter 1992), i ndërtesës Amoco në Çikago (Tretwhit at al 1988). Sipas shumë autorëve, si Neumann (1964), Quervain (1967), Simon & Snethlage (1996), Widhalm (1996), Sheremati-Kabashi & Snethlage (2000), anizotropia e zgjerimit termik është shkaku kryesor i dobësimit të strukturës dhe në vazhdim me rritjen e madhësisë së poreve edhe ndikimi i ujit (Koblischek 1997). Edhe pse mermeri konsiderohet material i dendur, për shkak të shpërndarjes së madhësisë së poreve, që shpesh kanë një maksimum në fushën 10µm (Poschlod 1990), uji hynë thellë në hapësirat e poreve (Snethlage at al. 1999). Qëllimi në këtë punim është, të përcaktohet shpërndarja e madhësisë së poreve në mermerin Carrara, të analizohet shkrifërimi i lidhjes së kokrrizave të kalcitit, por krahas këtyre edhe hulumtimi i ndryshimit të strukturës së poreve gjatë ngarkesës termike dhe cikleve ndërruese ngrirje – shkrirje.

2. MATERIALI DHE METODAT

2.1 Materiali i provave

Si material prove për hulumtim shërbyen gjashtë kubet e mermerit Carrara 20x20x20cm, nga projekti EROMARBLE, të ekspozuar jashtë në hapësirë të lirë, në Institutin e Gjeologjisë të Universitetit Ludwig Maximilian në München, prej vitit 1991 (Snethlage & Simon 1992). Në tekstin e mëposhtëm, në figura dhe diagrame do të përdoren këto shkurtesa për emërtimin e provave:

P6:Kubi referues i mermerit, jo i ekspozuar por i ruajtur në Institutin e Gjeologjisë, në München, prej vitit 1991

P1, P2, P3, P4, P5:Kubet e alteruar, të ekspozuar në dyshemenë e kulmit të Institutit të Gjeologjisë, në München, prej vitit 1991

2.2. Ciklet ndërruese ngrirje - shkrirje

Ciklet ndërruese ngrirje – shkrirje janë kryer sipas DIN 52104 në provat e freskëta dhe të alteruara të mermerit Carrara.

Materiali i provave: 5 shpimbërthama me diametër 4,5 cm dhe gjatësi 7cm nga kubet e mermerit P6: 6A1, 6B1, 6C1, 6D1, 6E1 P2: 2A dhe P1: 1A1, 1B1, 1C1,1D1, 1E1

Përgatitja e provave: tharja deri në peshë konstante në 105°C; ftofja në temperaturë të dhomës; ngopshmëria maksimale me ujë nën shtypjen atmosferike

Procedura eksperimentale: ngarkesa e provave me cikle ndërruese ngrirje – shkrirje; vendosja e provave në kuti plastike me mbulim të plotë të ujit; 12 orë faza e ngrirjes në -30°C dhe 12 orë faza e shkrirjes në +30°C; kohëzgjatja maksimale 100 cikle

Vlerësimi eksperimental: marrja rregullisht e provave (feta me diametër 4,5 cm dhe trashësi afër 6 mm) pas cikleve 25, 50, 75 dhe 100 në fazën e shkrirjes, për matjet me porozimetrimë me Hg; regjistrimi i ndryshimit të strukturës së poreve gjatë serisë eksperimentale dhe vlerësimi përmes histogrameve të shpërndarjes së rrezeve të poreve

2.3. Ngarkesa termike

Për të realizuar një prishje të plotë të strukturës së mermerit Carrara, pra shkrifërimin e mbërthimit të kokrrizave të kalcitit, bërthamat: 2A, dhe 6F (diametër 4,5 cm dhe gjatësi 7 cm) i janë nënshtruar një ngarkese termike në furrë tip mufël me veshje shamoti me këtë program të temperaturës: nga temperatura e dhomës, në një kohë prej 30 minutash është rritur temperatura në vlerën maksimale prej 500°C. Kjo temperaturë është mbajtur konstant dy orë. Pas kësaj kohe provat e nxjerra nga furra janë ftohur në temperaturë të dhomës tri ditë dhe më pas nga bërthamat janë marrë provat (feta me diametër 4,5 cm dhe trashësi afër 6 mm), për matjet me

porozimetri në me Hg si dhe provat për përgatitjen e preparateve mikroskopike.

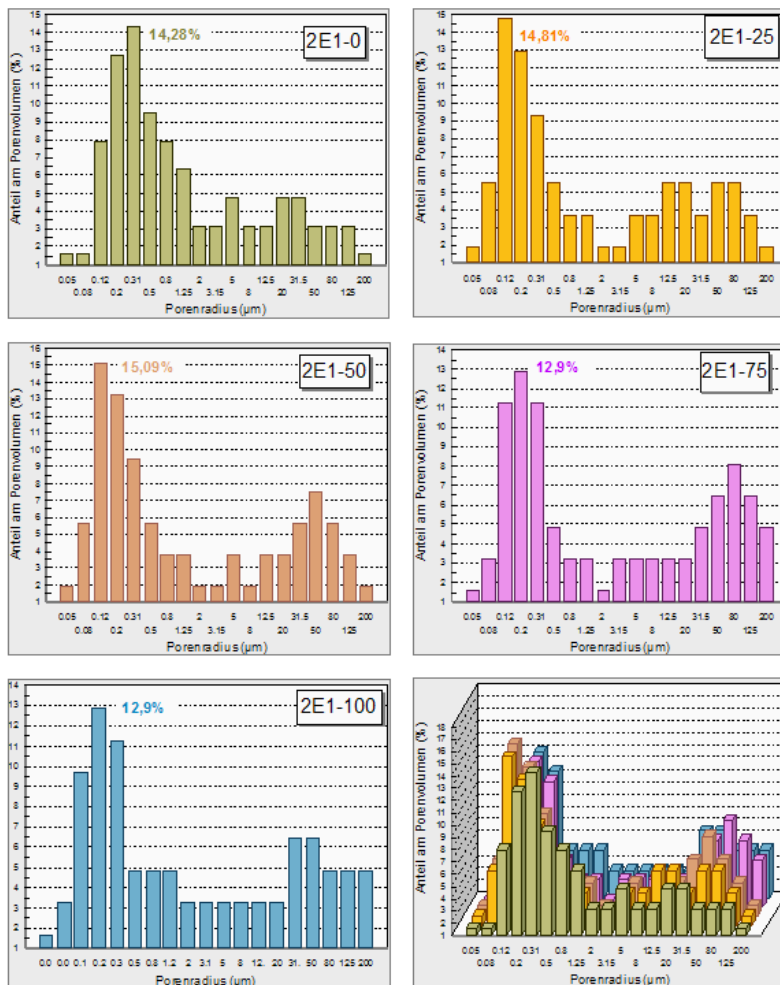
2.4. Porozimetria me Hg

Për përcaktimin e shpërndarjes së madhësisë së poreve është përdor porozimetri me Hg: Fa. Micromeritic Typ: Poresizer 9329 në Institutin e Paleontologjisë të Universitetit Erlangen (Gjermani).

Për këtë punim, krahas provave të marra në bërthamat nga ciklet ndërruese ngrirje – shkrije në bërthamat nga ngarkesa termike, janë hulumtuar edhe provat e marra paralel dhe normal me maksimumin e orientimit të boshteve optike c të kristaleve të kalcitit në bërthamën 2A, me madhësi 4,0x1,5x0,5 cm. Orientimi i boshteve optike c është përcaktuar përmes matjeve me ultratinguj (Sheremati-Kabashi & Snethlage 2000).



Diag. 1: Shpërndarja e rrezeve të poreve në serinë e cikleve ndërruese ngrirje – shkrije në provën 6E1: 0; 25; 50; 75 dhe 100 –numri i cikleve
 Porenradius –Rrezet e poreve
 Anteil am Porenvolumen – Pjesëmarrja në vëllimin e poreve



Diag. 2: Shpërndarja e rrezeve të poreve në serinë e cikleve ndërruese ngrirje – shkrijë në provën 2E1: 0; 25; 50; 75 dhe 100 –numri i cikleve
 Porenradius –Rrezet e poreve
 Anteil am Porenvolumen – Pjesëmarrja në vëllimin e poreve

2.5. Mikroskopia elektronike me skanim

Për hulumtimin e ndryshimeve të mbërthimit të poreve, në bërthamat 2A dhe 6F janë punuar preparatet mikroskopike dhe janë analizuar në mikroskopin elektronik DSM 960 A, në LMU, në München. Çdo bërthamë është përgjysmuar tërthorazi: njëra gjysmë i është nënshtruar ngarkesës termike, ndërsa gjysma tjetër 100 cikleve ndërruese ngrirje – shkrijë. Pas ngarkesës termike dhe cikleve ndërruese ngrirje – shkrijë, përsëri janë marrë provat për punimin e preparateve mikroskopike. Më parë provat janë

mbushur me rrëshirën Araldit XW 396. Kjo rrëshirë hyn në hapësirën e poreve dhe i jep asaj një qëndrueshmëri për përgatitjen e preparatit mikroskopik.

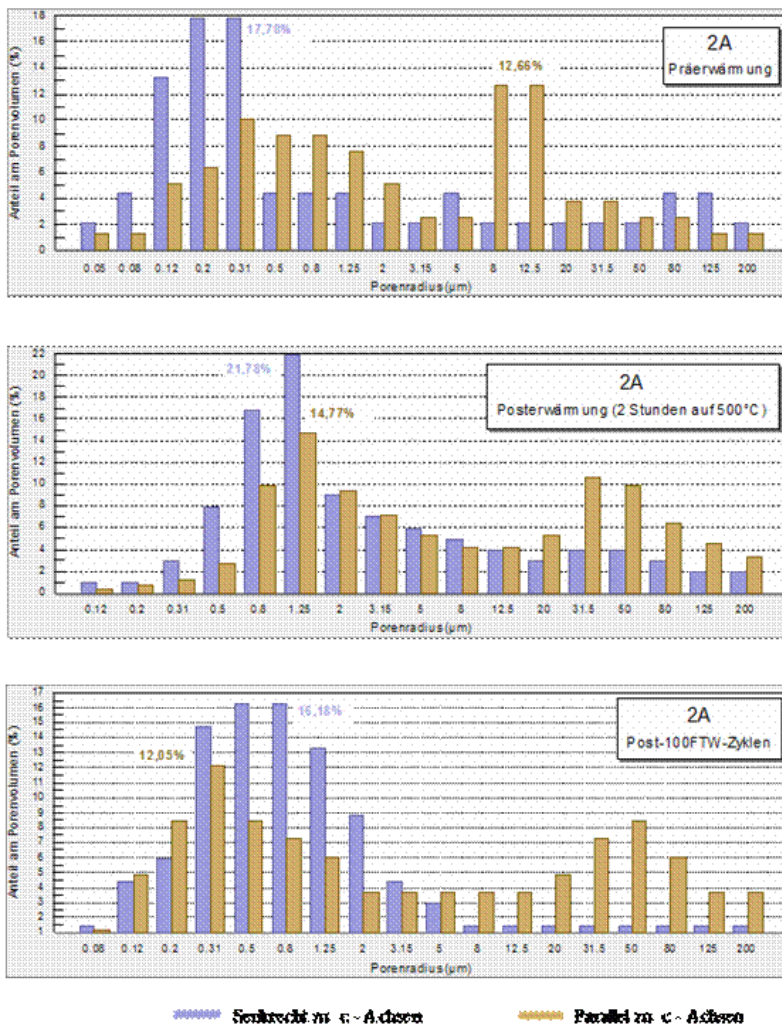
3. REZULTATET DHE DISKUTIMI

3.1. Shpërndarja e madhësisë së poreve

Rezultatet e matjeve janë prezantuar në histogramet e shpërndarjes së rrezeve të poreve (Diag. 1, 2 dhe 3). Mënyra e zgjedhur e prezantimit mundëson dallimin e shpërndarjes së poreve në 20 klasa. Klasat e rrezeve të poreve

shtrihen në fushat, në mes 0,03 – 200 μ m, me një diferencim sasior të pjesëmarrjes në vëllimin e përgjithshëm të poreve. Në diagrame vërehet, se poret me rreze mbi 200 μ m nga ky porozimetër

me Hg nuk regjistrohen, por nga shpërndarja e histogrameve shihet qartë se do të ishte e mundur të jenë të pranishme edhe poret më të mëdha.



Diag. 3: Anizotropia e shpërndarjes së rrezeve të poreve normal dhe paralel me boshtet optike c në provën 2A

Porenradius - Rrrezet e poreve

Anteil am Porenvolumen – Pjesëmarrja në vëllimin e poreve

Prærwärmung – Para nxemjes

Posterwärmung, 2 Stunden auf 500°C – Pas nxemjes, 2 orë në 500°C

FTW- Zyklus- Ciklet ndërruese ngrirje – shkrije

Senkrecht zu c-Achsen – Normal në boshtet c

Parallel zu c-Achsen – Paralel në boshtet c

Hyrja dhe transporti i ujit në mermerin Carrara varet direkt nga madhësia e poreve. Kufiri në mes të makro- dhe mikroporeve është diku afër 0,1 μ m. Në poret me madhësi 0,1mm uji rrjedh i lirë. Poret e vogla 0,1 μ m deri 0,1mm ndikojnë në transportin e ujit në formë kapilare dhe difuzion avulli. Në poret 1 μ m ndodh kondesimi kapilar. Se a përban guri më shumë pore të vogla apo më pak pore të mëdha, është një ndryshim thelbësor. Alterimi i gurit përmes poreve të mëdha dhe të mbyllura është shumë i vogël, sepse në këtë rast poret nuk mbushen 100 % me ujë. Përkundër kësaj, prania e poreve të vogla (kapilare) dhe të lidhura në mes veti shkakton rënien e lidhjes ndërkokrrizore në mes të kristaleve të kalcitit në mermer.

Fitzner (1998) parasheh tri kritere për vlerësimin e shpërndarjes së rrezeve të poreve:

1. klasa e rrezeve të poreve me maksimumin e pjesëmarrjes vëllimore
2. pjesëmarrja e mikroporozitetit (rrezja e poreve 0,05 μ m)
3. pjesëmarrja e poreve kapilare aktive (rrezja e poreve në mes 0,5 dhe 500 μ m)

Në provën e freskët 6E1(P6) (Diag. 1) pjesëmarrja e poreve ka një maksimum në klasën 0,08 deri 0,8 μ m me 8,33 % të vëllimit të përgjithshëm të poreve, ndërsa te prova e ekspozuar 2E1(P2) ndryshimi maksimal ndodhet në klasën 0,2 deri 0,31 μ m, me 14,26 %, që në krahasim me provën e freshtë është i madhë. Në serinë eksperimentale të cikleve ndërruese ngrirje – shkrirje shihet dukshëm ndryshimi i strukturës së poreve dhe rritja e rrezeve të tyre. Kështu në provën 6E1, pas 100 cikleve , klasa e poreve me rreze 0,12 deri 0,2 μ m arrinë vlerën mbi 14 % të vëllimit të përgjithshëm, në krahasim me provën 2E1, që arrinë vlerën mbi 17 %. Histogramet e cikleve ngrirje – shkrirje tregojnë bindshëm rritjen dhe zgjerimin e poreve kapilare, sidomos në klasat e poreve me rreze 0,35 deri 200 μ m , me një maksimum vëllimor prej 11 % dhe poreve me rreze 0,12 deri 0,5 μ m, me një maksimum vëllimor prej afër 18 %. Rritja e pranisë së poreve kapilare shkakton në fillim dëmtimin e pjesërishëm të

strukturës së mermerit, por që me kalimin e kohës mund të shpie në rënien e plotë të strukturës të ashtuquajtur “strukturë sheqeri”.

Në krahasimin e shpërndarjes së madhësisë së poreve paralel dhe normal me orientimin e boshteve optike c të kristaleve të kalcitit në provën 2A (Diag. 3), lidhur me vëllimin e përgjithshëm të poreve, dukshëm dominojnë poret me rreze të mëdha paralel me boshtet c. I njëjti ndryshim konstatohet edhe pas 100 cikleve ndërruese ngrirje – shkrirje , ku paralel me boshtet c poret me rreze 5 deri 200 μ m kryesisht shtohen nga 1,5 deri afër 10 % të vëllimit të përgjithshëm, kurse poret me rreze 0,2 deri 0,8 μ m nga 8 % në 16 %. Rritja e madhësisë së poreve paralel me boshtet c, pas ngarkesës termike, në klasat e poreve me rreze 20 deri 200 μ m është dyfish më e madhe se sa normal me boshtet c. Këto rezultate janë plotësisht në pajtueshmëri me anizotropinë termike të kalcitit, si mineral kryesor i mermerit, që me rritjen e temperaturës kristali paralel me boshtin c zgjerohet dhe normal me boshtin c tkuret. Një sjellje e tillë në mermer shkakton shkrifërimin e lidhjes së kokrrizave të kalcitit (Siegesmund et. al 1997).

3.2. Vrojtimit me mikroskopinë elektronike me skanim

Vrojtimit me mikroskopinë elektronike (Fig. 1 dhe 2) dëshmojnë ndryshime të mëdha të mbërthimit në provat 2A dhe 6F. Në të dy provat shihet marrëdhënia e hapësirave të poreve, dhe konkludohet se pas ngarkesës termike shkrifërimi i lidhjes në mes të kristaleve të kalcitit është më i madhë se sa pas ngarkesës prej 100 cikleve ndërruese ngrirje – shkrirje. Kjo rezulton, se për alterimin e mermerit Carrara, rëndësi të madhe ka anisotropia termike , ciklet zgjerim – tkurje të kristaleve të kalcitit, që shkaktojnë hapjen dhe zgjerimin e mikroporeve dhe poreve kapilare. Për një krahasim më të qartë qartë referojnë histogramet e shpërndarjes së madhësisë së poreve (Diag. 3).

Rezultatet e këtij punimi shpjen në konkluzione, se analizimi detal i mbërthimit të mermerit

Carrara, në lidhje me hulumtimet e tjera petrofizike, ndihmon shumë në karakterizimin e

gjendjes së alterimit të tij, si dhe projektet për restaurim dhe konservim.

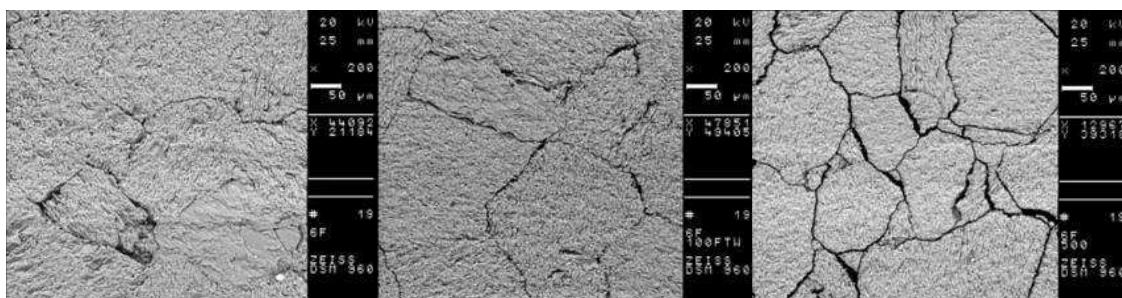


Figura 1: Vrojtimet me mikroskopinë elektronike në provën 6F (P6)

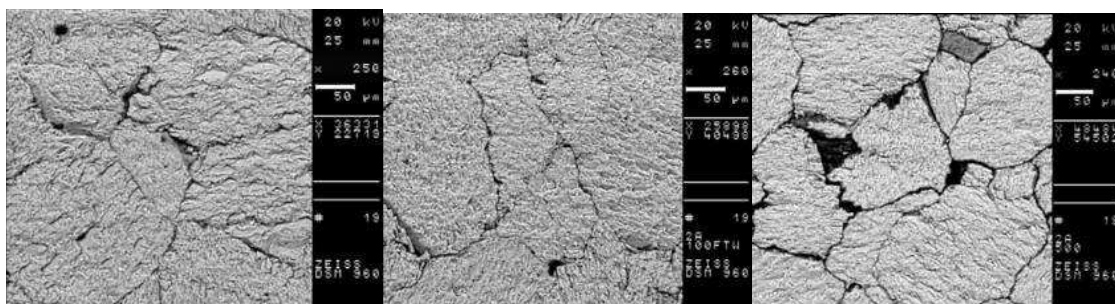


Figura 2: Vrojtimet me mikroskopinë elektronike në provën 2A (P2)

4. LITERATURA

1. Sheremati-Kabashi F., Snethlage R., Shala B., 2011. Vlerësimi i ndikimit të lëndëve konservuese në mermerin Carrara, Acta Chemica Kosovica 17 (1)
2. Neuman R., 1964. Geologie für Bauingenieure, Berlin
3. Quervain F., 1967. Technische Gesteinskunde
4. Simon S., Snethlage R., 1996. Marble weathering in Europe, Workshop 6, München
5. Sheremati-Kabashi F., Snethlage R. 2000. Determination of structural anisotropy of Carrara marble with ultrasonic measurements, 9th International Congress on Deterioration of Stone, Venice
6. Koblischek J. P., 1997. Festigen von Denkmälern aus morbide Marmor vor Ort, Interacryl, 4 Fachtagung, Natursteinsanierung, Bern

7. Poschlod K., 1990. Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine und sein Einfluss auf die Verwitterung. Diss. an der LMU, München
8. Snethlage R., Etl H., Satler L., 1999. US-Messungen an PMMA-Marmor Skulpturen, Z. dt. geol. 150/2, Stuttgart Sn
9. Ritter H., 1992: Marmorplatten sind falsch dimensioniert, Stein, 18 - 19
10. Trehwitt J., Tuchmann J., 1988. Amoco may replace marble on Chicago Headquarters Engineering News Record, 11-12
11. Fitzner B., 1988. Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem Hohlraumgefüge von Natursteinen und physikalischen Verwitterungsvorgängen. Mitt. Ing. U. Hydrogeol. 29, Aachen
12. Snethlage R., Simon S., 1992. Eureka Project EU 496 Eurocare – Euomarble. Proc. of the 7th Intern. Congr. On Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon.