

VYUŽITELNOST KOLORIMETRIE PŘI STUDIU HORNIN – NA PŘÍKLADU VÁPENCŮ VE VELKOLOMU MOKRÁ

Application of colorimetry for the study of rocks – the example of limestones from the Mokrá Quarry

Kristýna Dalajková¹, Jiří Zimák¹, Jindřich Štelcl^{2,3}, Dalibor Všianský²

¹Katedra geologie PřF UP, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc; e-mail: jiri.zimak@upol.cz

²Ústav geologických věd PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

³Katedra biologie PedF MU, Poříčí 7, 603 00 Brno

(24-41 Vyškov)

Key words: Moravian Karst, limestones, colorimetry

Abstract

The paper summarizes the results of colorimetric analyses of a large set of limestone samples from the Mokrá Quarry in the Moravian Karst (NE from Brno, Czech Republic). The examined samples belong to three lithologically different series of strata: Macocha, Líšeň, and Březina Formations. Limestones of these formations differ in the contents of non-carbonate component and, hence, in colour. The samples were prepared in four ways for colorimetric measurements: 1. unpolished bulk samples (cleavage planes were measured), 2. polished sections, 3. powder in a plastic bag, 4. simple uncovered powder. All of the four ways of sample preparation led to different results. The results were expressed using a CIE $L^*a^*b^*$ colour space. Based on the L^* (specific lightness) value, the amounts of a non-carbonate component can be roughly judged. The specific lightness can be used for assigning a sample to a lithostratigraphic member and possibly also to correlation reasons in many cases.

Úvod

Patrně každý geolog se již setkal s problémem vyjádřit jednoznačným způsobem barvu popisované horniny a v případě kolektivní práce se slovní vyjádření barvy mohlo stát i předmětem sporu. Nejednotné a značně subjektivní hodnocení a označování barvy hornin lze z části odstranit použitím Munsellova systému, kdy se nezbytnou pomůckou stává „Munsellova kniha barev“ (s 1 452 kartičkami barev) nebo „Munsellův vějíř limitních barev“ (vhodný do terénu, umožňující rozlišit 768 barev) – podrobně např. Jiránek (1981).

Pomocí spektrometru vhodné konstrukce lze barvu horniny exaktě změřit. Tato problematika není v geologické literatuře doposud příliš řešena, s výjimkou relativně malého počtu prací, které se převážně zabývají hodnocením sedimentů, včetně stratigrafie (Wells et al. 2002; Hu et al. 2014), a také prací orientovaných pedologicky (Adderley et al. 2002; Ibáñez-Asensio et al. 2013; Cancelo-González et al. 2014). Mimo disciplín spadajících do oblasti věd o Zemi nacházejí výsledky kolorimetrických měření uplatnění i v řadě odlišně zaměřených oborů lidské činnosti, například v archeologii (Oestmo 2013; Ruiz-Pereira 2014), v restaurátorství, malířství a dalších umělecky orientovaných oborech (Cochrane 2014), v potravinářství (Kljak et al. 2014; Sánchez-Zapata et al. 2011; García-Marino et al. 2013) nebo v lékařství (Chang et al. 2012). Analýzy bývají prováděny ve dvou barevných prostorech – CIE $L^*a^*b^*$ a CIE $L^*C^*h^*$. Podrobnou charakteristiku obou barevných prostorů, jejich vzájemný vztah i možnosti využití uvádí např. Zmeškal et al. (2002), Viscarra Rossel et al. (2006) a Korifi et al. (2013). Je velmi pravděpodobné, že k objektivnímu hodnocení barev hornin, půd apod. bude možno

využít i mobilní telefony s kamerou, vybavené potřebným softwarem, umožňujícím charakterizovat barvu pomocí parametrů užívaných Munsellovým systémem nebo systémem CIE (Gómez-Robledo et al. 2013).

V tomto článku jsou sumarizována data získaná kolorimetrickým měřením pomocí spektrofotometru SP 62 na velkém souboru vzorků vápenců z velkolomu Mokrá v Moravském krasu, a to jako součást komplexního studia hornin z této lokality. Některé poznatky mají zásadní význam z hlediska volby pracovních postupů.

Materiál a metody

K výzkumu bylo použito 120 vzorků vápenců a vápnitých siliciklastik (siltových břidlic) odebraných ve všech třech částech velkolomu Mokrá. V tomto souboru vzorků jsou zastoupeny jak světlé a relativně čisté vápence macošského souvrství, tak zpravidla výrazně tmavší a na nekarbonátovou složku bohatší vápence souvrství líšeňského a březinského, provázené výše zmíněnými siliciklastiky (nejzákladnější údaje o petrografických poměrech ve velkolomu Mokrá uvádí např. Rez 2010). Vzorky o hmotnosti zhruba 400 gramů byly vysušeny, rozdrveny a následně rozemlety v planetovém mlýnku. Rozkladem v kyselině octové (8 %) byl v rozpráškovaných vzorcích stanoven podíl nerozpustné (nekarbonátové) složky. Ze vzorků vápenců byly zhotoveny nábrusy o rozměrech minimálně 15 × 15 mm.

Kolorimetrická měření byla provedena na všech 120 horninových vzorcích (na lomných plochách), na 71 nábrusech vápenců, které byly pro tato měření vhodné (naleštěná plocha byla barevně víceméně jednotlivá), a také na rozpráškovaných horninových vzorcích.

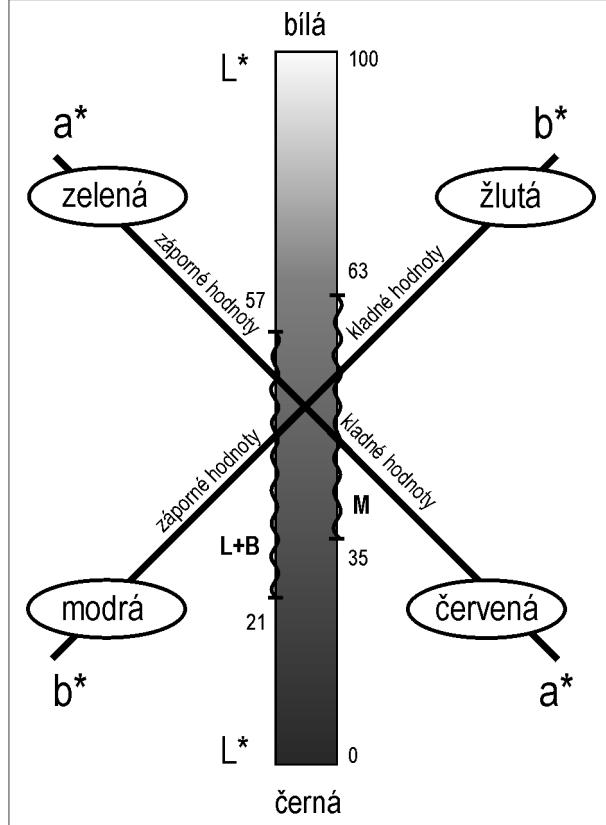
Tab. 1: Vápence z velkolomu Mokrá ve standardních barevných prostorech CIE L*a*b* a CIE L*C*h°.

Table 1: Limestones from the Mokrá Quarry in standard color spaces CIE L*a*b* a CIE L*C*h°.

		macošské souvrství				líšeňské souvrství				březinské souvrství			
		LP	N	PV	PS	LP	N	PV	PS	LP	N	PV	PS
L*	min.	34,80	38,50	83,30	85,60	25,10	26,50	62,10	67,70	21,00	30,10	59,40	67,70
	max.	63,10	51,60	93,20	94,00	56,90	48,60	89,40	90,50	55,90	56,20	82,30	84,30
	med.	47,80	45,40	87,60	89,60	34,80	35,80	76,60	80,10	33,80	34,80	73,20	78,90
a*	min.	0,60	0,54	0,48	0,33	-0,83	-0,12	0,12	0,18	0,17	0,12	0,76	0,62
	max.	5,08	5,08	1,38	1,17	4,04	2,97	2,39	1,96	1,65	1,71	2,29	1,82
	med.	1,00	1,01	0,67	0,56	0,70	0,63	1,60	1,22	0,32	0,42	1,14	0,87
b*	min.	2,95	2,97	3,41	2,87	0,71	0,40	4,09	3,17	0,46	0,67	4,89	3,64
	max.	17,13	14,43	10,81	9,35	16,88	11,01	12,21	10,35	7,18	6,05	10,06	7,78
	med.	4,58	4,49	4,69	3,76	2,82	2,62	7,63	6,00	1,26	1,43	6,78	5,40
C*	min.	3,01	3,03	3,48	2,91	0,74	0,47	4,15	3,21	0,52	0,68	5,03	3,75
	max.	17,87	15,21	10,90	9,43	16,99	11,40	12,29	10,42	7,37	6,28	10,20	7,86
	med.	4,68	4,66	4,75	3,80	2,89	2,71	7,86	6,17	1,32	1,50	6,86	5,59
h°	min.	73,47	70,49	78,75	66,68	68,43	57,33	74,58	73,00	61,51	65,06	74,82	72,92
	max.	83,94	84,81	86,37	87,21	106,82	93,05	88,71	87,56	81,39	83,08	83,54	83,71
	med.	77,38	77,03	81,53	81,19	76,76	75,65	78,72	78,92	75,98	75,87	79,40	79,16

Při měření rozpráškovaných vzorků byly použity dva rozdílné postupy: a) prášek byl nasypán na podložku, povrch jeho několik mm silné vrstvy byl srovnán, lehce stlačen pravítkem a na takto připravené ploše bylo provedeno kolorimetrické měření (v tabulce 1 tento postup označen jako PV), b) prášek v „bezbarvém“ sáčku z nízkohustotního PE byl umístěn na podložku, tlakem pravítka byla

v intervalu od 0 (černá) do 100 (bílá); chromatická osa a* probíhá od zelené barvy (záporné hodnoty) po červenou (kladné hodnoty), osa b* od modré (záporné hodnoty) ke žluté (kladné hodnoty) – viz obrázek 1. Ve standardním barevném prostoru CIE L*C*h° jsou chromatické souřadnice a* a b* převedeny na sytost barvy C* (přesněji C*ab, angl. „chroma“) a barevný tón či měrný úhel barevného tónu h° (přesněji h°_{ab}, angl. „hue“).



Obr. 1: Schématické znázornění standardního barevného prostoru CIE L*a*b*.

Fig. 1: Schematic drawing of a standard color space CIE L*a*b*.

na povrchu sáčku vytvořena rovná plocha a současně byly odstraněny vzduchové bubliny mezi práškem a PE-fólií, potom bylo provedeno měření (PS v tab. 1). Druhý z postupů snižuje riziko znečištění přístroje. Měření byla realizována na katedře geologie PřF UP Olomouc pomocí spektrofotometru SP 62 v režimu SPIN, D65, zorný úhel 10°, snímáno bylo viditelné spektrum v rozsahu 400 až 700 nm. Každé měření se stávalo ze dvou dílčích, z nichž byl vypočten průměr, s nímž se dále pracovalo.

Kolorimetrická data jsou vyjádřena v barevných prostorech CIE L*a*b* a CIE L*C*h°. Ve standardním barevném prostoru CIE L*a*b* jsou tři navzájem kolmé osy: měrná světlosť L* a dvě chromatické osy a* a b*.

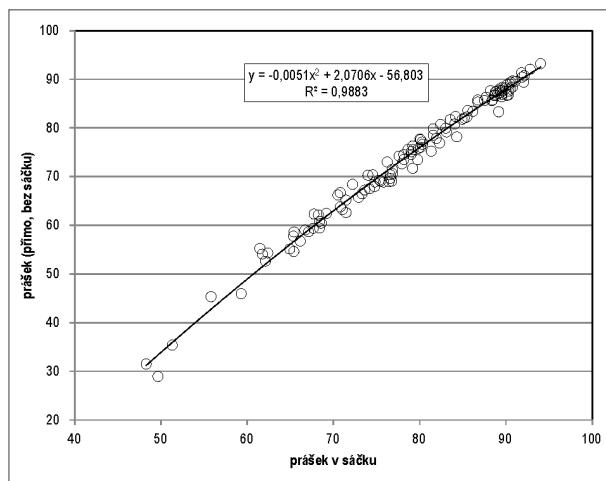
Měrná světlosť nabývá hodnot v intervalu od 0 (černá) do 100 (bílá); chromatická osa a* probíhá od zelené barvy (záporné hodnoty) po červenou (kladné hodnoty), osa b* od modré (záporné hodnoty) ke žluté (kladné hodnoty) – viz obrázek 1. Ve standardním barevném prostoru CIE L*C*h° jsou chromatické souřadnice a* a b* převedeny na sytost barvy C* (přesněji C*ab, angl. „chroma“) a barevný tón či měrný úhel barevného tónu h° (přesněji h°_{ab}, angl. „hue“).

Výsledky a diskuze

Výsledky všech provedených kolorimetrických měření jsou sumarizovány v tabulce 1. Významné nebo zajímavé poznatky jsou komentovány v následujících odstavcích:

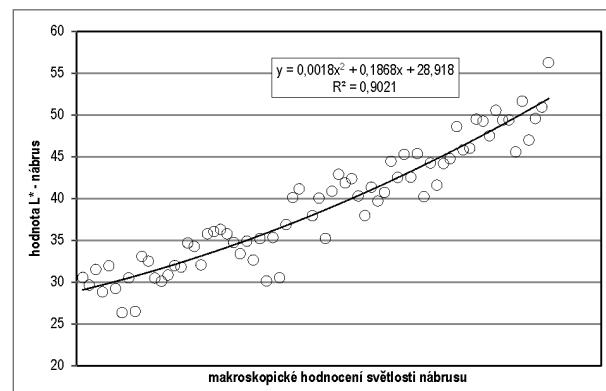
1. Kolorimetrická měření provedená pomocí spektrálního fotometru SP 62 jsou dobře reproducovatelná v případě barevně víceméně homogenních nábrusů a rozpráškovaných hornin. Při opakovaných měřeních na relativně rovných lomných plochách vápenců byly sice zjištěny rozdílné hodnoty měrné světlosti (L*) i určité rozdíly v hodnotách obou chromatických parametrů (a* a b* nebo C* a h°), avšak intervaly naměřených hodnot jsou natolik úzké, že i výsledky měření na lomných plochách hornin lze považovat za použitelné.

2. Nejvhodnějším materiélem pro kolorimetrická měření jsou rozpráškované vzorky. V případě hornin z velkolomu Mokrá byl rozpráškován odstraněn problém s barevnou nehomogenitou některých vápenců a obecně může být „prášek“ využit ke kolorimetrii hornin, jejichž zrnitost neumožňuje provedení reprezentativních měření na horninovém vzorku. Oba výše popsané postupy měření práškových preparátů poskytují rozdílné výsledky, a to zejména v případě měrné světlosti, která je při měření za použití sáčku vyšší, a to velmi výrazně u vzorků s nízkými hodnotami L* až zcela nepodstatně u vzorků s vysokými hodnotami L* (obr. 2). Nutno poznamenat, že výsledek měření je ovlivněn vlastnostmi fólie, z níž je sáček zhotoven (včetně tloušťky fólie). Obrázek 2 dokumentuje i výraznou



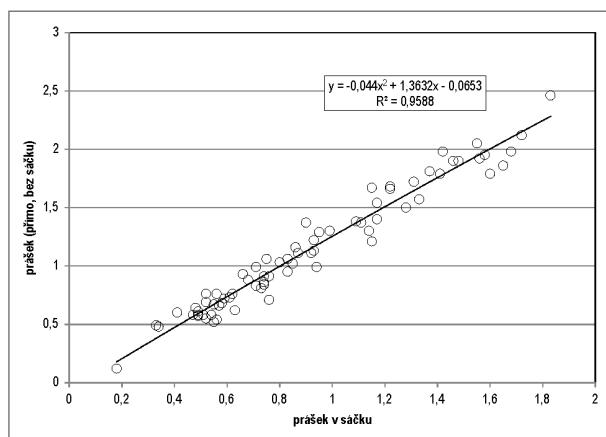
Obr. 2: Vztah měrné světlosti L^* prášku v sáčku a prášku měřeného přímo (bez sáčku).

Fig. 2: Correlation of specific lightness L^* of the powder analysed in a plastic bag and directly (outside).



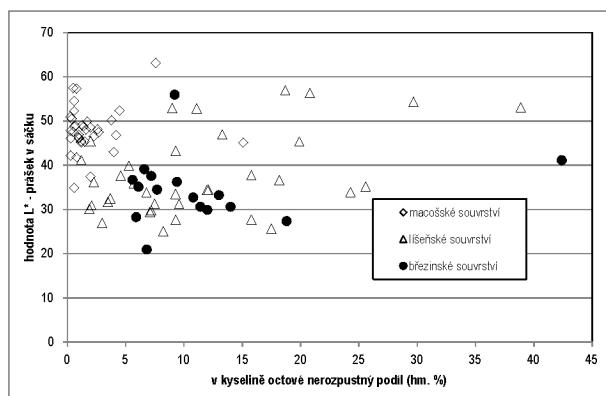
Obr. 5: Vztah mezi vizuálním hodnocením pozice naleštěné plochy vápence v řadě černá–bílá a měrnou světlostí L^* změřenou na této ploše.

Fig. 5: Correlation between visual evaluation of the position of limestone polished area in the black–white scale and a specific lightness L^* of this area.



Obr. 3: Vztah chromatického parametru a^* prášku v sáčku a prášku měřeného přímo (bez sáčku).

Fig. 3: Correlation of a chromatic parameter a^* of the powder analysed in a plastic bag and directly (outside).



Obr. 4: Vztah mezi množstvím nekarbonátové složky ve vápenci a měrnou světlostí L^* zjištěnou měřením prášku v sáčku.

Fig. 4: Correlation of the amount of carbonate component in limestone and the specific lightness L^* of the powder in a plastic bag.

pozitivní korelace mezi hodnotami měrné světlosti zjištěnými oběma postupy (koeficient determinace R^2 je 0,99). Hodnoty a^* a b^* stanovené oběma postupy jsou vždy kladné a nízké (tab. 1), R^2 je u obou chromatických parametrů shodně 0,96, hodnota b^* stanovená měřením za použití sáčku je vždy o něco nižší (alespoň v daném intervalu hodnot), vztahy v případě a^* jsou zřejmě z obrázku 3.

3. Vztahy mezi hodnotami L^* , a^* a b^* zjištěnými měřeními na prášku v sáčku (PS), lomné ploše vzorku (LP) a na nábrusu (N) lze hodnotit takto: V případě L^* existuje významná pozitivní korelace mezi hodnotami stanovenými na LP a na N ($R^2 = 0,72$ pro polynomickou funkci), mezi hodnotami zjištěnými na PS a na N ($R^2 = 0,69$), ne však mezi hodnotami na LP a na PS (pozitivní korelace s $R^2 = 0,31$). Pro jednotlivé vzorky ve většině případů platí, že nejnižší hodnoty L^* byly zaznamenány u LP a N, přičemž zpravidla LP < N. Hodnoty L^* pro PV a PS jsou vždy výrazně vyšší a vždy PV < PS.

U obou chromatických parametrů je významná pozitivní korelace jedině mezi výsledky měření na LP a na N, a to pouze v případě a^* ($R^2 = 0,56$).

4. Karbonátové horniny macošského, líšeňského a březinského souvrství vznikly za rozdílných podmínek (viz např. Rez 2010), a s tím souvisí obecně známé rozdíly v jejich složení („čisté“ vápence macošského souvrství versus na nekarbonátovou složku zpravidla bohaté vápence líšeňského a březinského souvrství) a také v barvě (světlé vápence macošského souvrství, často tmavé až téměř černé vápence líšeňského a březinského souvrství). Pokud jde o barvu, je rozdíl mezi vápenci této souvrství zřejmý z údajů v tabulce 1 a také z obrázku 1, na němž jsou vyjádřena rozpětí hodnot měrné světlosti (L^*) pro vápence macošského souvrství (M) a souvrství líšeňského a březinského (L+B). Obrázek 4 znázorňuje vztah mezi obsahem nekarbonátové složky a měrnou světlostí vápenců macošského, líšeňského a březinského souvrství.

5. Na obrázku 5 je srovnání vizuálního hodnocení barvy nábrusů (na vodorovné ose – nábrusy jsou seřazeny od nejmavšího vlevo k nejsvětlejšímu vpravo) s naměřenými hodnotami měrné světlosti. Je zřejmé, že vizuální

hodnocení je poměrně spolehlivé pokud jde o rozlišení mezi tmavší a světlejší horninou ve škále bílá-černá.

Závěr

Na rozdíl od vizuálního hodnocení umožňují kolorimetrická měření vyjádřit barvu horniny exaktně. Reprezentativní měření pomocí spektrálního fotometru SP 62 jsou proveditelná na rozpráškových horninových vzorcích a na relativně rovných lomných plochách jemnozrných nebo celistvých hornin (případně na nábrusech z těchto hornin). Ve srovnávaném souboru vzorků musí být měření realizována za stejných podmínek. To platí i pro měření rozpráškových horninových vzorků v „bezbarvých“ sáčcích (nutno použít sáčky zhotovené ze stejného materiálu). Použitý spektrální fotometr není vhodný pro

terenní měření, na trhu jsou však v současné době k dispozici i analogické přístroje v „outdoorovém“ provedení (užívané již běžně např. v archeologii a pedagogii).

V případě karbonátových hornin z velkolomu Mokrá lze na základě kolorimetrických měření (podle hodnoty měrné světlosti L*) orientačně posoudit množství nekarbonátové složky ve studované hornině. V řadě případů lze měrnou světlost vápence využít k jeho přiřazení k jednotlivým lithostratigrafickým členům a k případným korelačním účelům v dobývacím prostoru ložiska Mokrá. Některé v diskuzi naznačené závislosti bude nutno ještě prověřit na kvantitativně rozsáhlejším souboru vzorků jak z velkolomu Mokrá, tak případně i z dalších lokalit v j. části Moravského krasu.

Literatura

- Adderley, W. P. – Simpson, I. A. – Davidson, D. A. (2002): Colour description and quantification in mosaic images of soil thin sections. – *Geoderma* 108, 181–195.
- Cancelo-González, J. – Cachaldora, C. – Díaz-Fierros, F. – Prieto, B. (2014): Colourimetric variations in burnt granitic forest soils in relation to fire severity. – *Ecological Indicators* 46, 92–100.
- Cochrane, S. (2014): The Munsell Color System: A scientific compromise from the world of art. – *Studies in History and Philosophy of Science* 47, 26–41.
- García-Marino, M. – Escudero-Gilete, M. L. – Heredia, F. J. – Escribano-Bailón, M. T. – Rivas-Gonzalo, J. C. (2013): Color-co-pigmentation study by tristimulus colorimetry (CIELAB) in red wines obtained from Tempranillo and Graciano varieties. – *Food Research International* 51, 123–131.
- Gómez-Robledo, L. – López-Ruiz, N. – Melgosa, M. – Palma, A. J. – Capitán-Vallvey, L. F. – Sánchez-Marañón, M. (2013): Using the mobile phone as Munsell soil-colour sensor: An experiment under controlled illumination conditions. – *Computers and Electronics in Agriculture* 99, 200–208.
- Hu, X.-F. – Du, Y. – Guan Ch.-L. – Xue, Y. – Zhang, G.-L. (2014): Color variations of the Quaternary Red Clay in southern China and its paleoclimatic implications. – *Sedimentary Geology* 303, 15–25.
- Chang, J.-Y. – Chen, W.-Ch. – Huang T.-K. – Wang J.-Ch. – Fu, P.-S. – Chen J.-H. – Hung Ch.-Ch. (2012): Evaluating the accuracy of tooth color measurement by combining the Munsell color system and dental colorimeter. – *Kaohsiung Journal of Medical Sciences* 28, 490–494.
- Ibáñez-Asensio, S. – Marqués-Mateu, A. – Moreno-Ramón, H. – Balasch, S. (2013): Statistical relationships between soil colour and soil attributes in semiarid areas. – *Biosystems Engineering* 116, 120–129.
- Jiránek, J. (1981): Objektivní hodnocení barev hornin a minerálů. – *Geologický průzkum* 23, 5, 149–151.
- Kljak, K. – Grbeša, D. – Karolyi, D. (2014): Reflectance colorimetry as a simple method for estimating carotenoid content in maize grain. – *Journal of Cereal Science* 59, 109–111.
- Korifi, R. – Le Dréau Y. – Antinelli, J.-F. – Valls, R. – Dupuy, N. (2013): CIEL*a*b* color space predictive models for colorimetry devices – Analysis of perfume quality. – *Talanta* 104, 58–66.
- Oestmo, S. (2013): Digital imaging technology and experimental archeology: a methodological framework for the identification and interpretation of fire modified rock (FMR). – *Journal of Archaeological Science* 40, 4429–4443.
- Rez, J. (2010): Strukturně-geologický vývoj jižní části Moravského krasu. – MS, disertační práce, PřF MU Brno. (dostupné on-line)
- Ruiz, J. F. – Pereira, J. (2014): The colours of rock art. Analysis of colour recording and communication systems in rock art research. – *Journal of Archaeological Science* 50, 338–349.
- Sánchez-Zapata, E. – Fuentes-Zaragoza, E. – Navarro-Rodríguez de Vera, C. – Sayas, E. – Sendra, E. – Fernández-López, J. – Pérez-Alvarez, J. A. (2011): Effects of tuna pâté thickness and background on CIEL*a*b* color parameters and reflectance spektra. – *Food Control* 22, 1226–1232.
- Viscarra Rossel, R. A. – Minasny, B. – Roudier, P. – McBratney, A. B. (2006): Colour space models for soil science. – *Geoderma* 133, 320–337.
- Wells, N. A. – Konowal, M. – Sundback, S. A. (2002): Quantitative evaluation of color measurements II. Analysis of Munsell color values from the Colton and Green River Formations (Eocene, central Utah). – *Sedimentary Geology* 151, 17–44.
- Zmeškal, O. – Čepan, M. – Dzik, P. (2002): Barevné prostory a správa barev. [http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf].