

Posúdenie vplyvu degradačných laboratórnych skúšok na kamene pomocou optickej porozimetrie

TATIANA DURMEKOVÁ¹, ANDREJ JANEĽA² a RENÁTA ADAMCOVÁ¹

¹Katedra inžinierskej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava;
durmekova@fns.uniba.sk

²Kolkáreň 28/35, 976 81 Podbrezová;
yanegster@gmail.com

Assessment of laboratory deterioration tests impact on stones by means of optical porosimetry

Optical porosimetry is a technique of a detailed study of porosity in discontinuous materials. The paper describes results of the optical porosimetry method applied to the analysis of natural and agglomerated stones used as building material that have been submitted to laboratory degradation tests first on. Visual and digital analyses have been carried out before and after the freeze/thaw tests and before and after the salt crystallization tests. Changes in rock microstructure predominantly in the structure of the pore network due to laboratory weathering tests were identified and illustrated.

Key words: optical porosimetry, frost resistance test, salt crystallization test, natural and agglomerated stone

Úvod

Najčastejšie používanými laboratórnymi skúškami simulujúcimi prirodzené zvetrávanie prírodného kameňa vplyvom klimatických činiteľov sú stanovenie odolnosti proti pôsobeniu mrazu a stanovenie odolnosti proti kryštalizácii solí s použitím roztoku vodnatého síranu sodného – mirabilitu, známeho i pod názvom Glauberova soľ. Obidve skúšky patria medzi najzákladnejšie štandardné skúšobné postupy pri posudzovaní vhodnosti prírodného kameňa na stavebné účely. Podľa normového postupu je výsledkom obidvoch skúšok zistenie zmeny hmotnosti vzoriek, resp. v prípade rozpadu vzoriek uvedenie počtu cyklov, pri ktorých si daná vzorka ešte zachovala svoju celistvosť.

Následkom laboratórnych degradačných skúšok možno očakávať popri zmenách merateľných parametrov i kvalitatívne zmeny v mikroštruktúre hornín. Predpokladá sa napríklad výskyt iniciačných degradačných prvkov v štruktúre horniny, ako sú mikropukliny v dôsledku kryštalizačných napätí, ale tiež zväčšovanie primárnych pórov v dôsledku rozpúšťania niektorých minerálnych zložiek v hornine, čím dochádza ku zvýšeniu celkovej i efektívnej pórovitosti. Za účelom detekcie, identifikácie a posúdenia uvedených zmien v pórovej sieti vybraných hornín bola použitá optická porozimetria, ktorá vizualizáciou pórovej siete umožňuje detailné štúdium množstva pórov v hodnotenom materiáli, ich veľkostnú distribúciu, tvar, celkové rozloženie v priestore i vzájomnú prepojenosť.

Metodika výskumu a výber vzoriek

Vzorky prírodného kameňa boli odobraté na výskum vo forme blokov hornín s označením orientácie vyjadrujúcej ich pozíciu v horninovom masíve. Z blokov boli v laboratóriu pripravené skúšobné telieska – valčeky dĺžky 50 mm a priemeru 34 mm, a to v smere kolmom na vrstevnatosť a v smere paralelnom so smerom vrstevnatosti. Vzorky umelého kameňa poskytol výrobca, firma VASPO so sídlom v Trenčianskej Turnej. Na zhotovených pravidelných skúšobných telieskach boli stanovené základné fyzikálne vlastnosti – merná hmotnosť, objemová hmotnosť, pórovitosť, nasiakavosť, pevnosť v jednoosom tlaku a rýchlosť šírenia ultrazvukových vln podľa štandardných postupov.

Časť vzoriek bola podrobená skúške mrazuvzdornosti. Realizovaných bolo 25 cyklov striedavého zmrazovania nasýtených vzoriek pri teplote do -18°C a rozmrazovania vo vodnom kúpeli izbovej teploty ($20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Druhá časť vzoriek bola podrobená skúške odolnosti proti kryštalizácii solí, pozostávajúcej z 15 cyklov striedavého máčania v 14 % roztoku $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ a vysušenia (STN EN 12370, 2002). Okrem štandardného vyhodnotenia zmeny hmotnosti vzoriek po realizácii degradačných skúšok a opakovaného zisťovania niektorých fyzikálnych parametrov, boli vzorky študované aj metódou optickej porozimetrie s cieľom špecifikovať vizuálne (subjektívne) i digitálne (objektívne) zmeny v pórovej sieti hornín,

Tab. 1
Základné fyzikálne vlastnosti skúmaných hornín
Basic physical properties of studied rocks

Litologický typ Lokalita	Skrátené označenie	Objemová hmotnosť (g · cm ⁻³)	Celková pórovitosť (%)	Hmotnostná nasiakavosť (%)	Pevnosť v jedno- osom tlaku (MPa)
pieskovec Spišské Tomášovce	STP	2,719	2,5	0,56	120,1
pieskovec Levočská Dolina	LDP	2,498	7,2	2,53	118
pieskovec Hertník	HP	2,551	5,1	1,81	98,7
pieskovec Livovská Huta	LHP	2,552	4,7	1,36	113,8
pieskovec St. Lubovňa – Kremná	SLKP	2,637	1,8	0,64	133,1
pieskovec Kežmarok	KŽP	2,383	11,5	4,22	61,9
pieskovec Králiky	KP	2,098	24,1	7,77	26
travertín Spišské Podhradie	TR	2,435	8,8	4,09	58,5
ryolit Hliník n/Hronom	RH	2,202	15,9	3,82	139,4
umelý kameň firma VASPO	VASPO	1,911	29,4	8,95 – 9,29	22,4

predstavujúcej dôležitý štruktúrny prvok, od ktorého podstatne závisia viaceré významné fyzikálne vlastnosti (Janega a Durmeková, 2004).

Výskum optickej pórovitosti bol realizovaný na trojiciach vzoriek, z ktorých jedna slúžila ako etalón, druhá bola podrobená testu odolnosti proti agresívnemu chemickému roztoku a tretia skúške mrazuvzdornosti. Pred analýzou boli vzorky hornín impregnované silne zafarbenou nízkoviskóznou živcou Araldit v podmienkach nízkeho až stredného vákua, pri teplote 60 °C. Polymerizácia prebiehala počas 7 dní v tlakovej komore pri tlaku 1,5 MPa a teplote 60 °C. Následne boli vyhotovené výbrusy bez prístupu vody. Z nich bol pre každú vzorku pomocou CCD kamery a petrografického mikroskopu nasnímaný reprezentatívny súbor snímok, ktoré boli upravené a binarizované pre potreby objektívnej analýzy. Zo záberov bola vykonaná digitálna analýza pórovej siete pomocou programu Geoanal 2.0.

Vizuálna analýza pórovej siete (VAO) je založená na mikroskopickom pozorovaní priestorových vzťahov medzi jednotlivými elementmi pórovej siete a ďalšími zložkami materiálu, genetickej identifikácii jednotlivých skupín pórov, definovaní ich geometrie, ako aj na identifikácii procesov vedúcich ku vzniku (porogenéza) či k zániku (poronekróza) pórovitosti. Vizuálne vyhodnotenie je do určitej miery subjektívnou analýzou

a v konečnom dôsledku vedie k stanoveniu pórových typov (ďalej len PT).

Celková digitálna analýza pórovej siete (DAO) pozostáva z viacerých čiastkových analýz (Ehrlich et al., 1991): 1. analýza celkovej optickej pórovitosti (angl. *total optical porosity analysis*), 2. analýza veľkostnej distribúcie pórov SCA (angl. *size-count analysis*), 3. analýza miery prepojenia pórovej siete EDA (angl. *erode-dilate analysis*).

Analýza celkovej optickej pórovitosti sa vykonáva meraním zastúpenia skúmanej fázy v súbore binarizovaných mikroskopických snímok. Skúmanú fázu v tomto prípade predstavujú tzv. „porely“, t. j. plochy, ktoré reprezentujú pórové priestory v rovine mikroskopického výbrusu. Po štatistickom vyhodnotení súboru nameraných hodnôt možno získať nasledovné základné parametre:

- *Celková optická pórovitosť* (ďalej len TOP) – fyzikálne zodpovedá efektívnej, teda otvorenej pórovitosti v hornine. Ide o pomer všetkých voľných priestorov v hornine, ktoré sú vyplnené farebnou polymerizujúcou látkou v procese vákuovej impregnácie, k jej celkovému objemu. Štandardne sa udáva v %. Vyhodnocuje sa štatisticky zo súboru meraní a najlepšie ju vystihuje aritmetický priemer.

- *Štruktúrna homogenita pórovej siete* – parameter, ktorý kvantifikuje rovnomernosť rozloženia pórovitosti v skúmanom objeme vzorky horniny. Stanovuje sa ako *koeficient variácie* pre daný súbor meraní. V základnom

Tab. 2

Výsledky digitálnej analýzy optickej porozimetrie (DAO) pôvodných hornín a hornín po skúškach odolnosti proti kryštalizácii solí
Results of the digital analysis of untreated rocks and after salt crystallization tests

Litologický typ	Celková optická pórovitosť (%)		Štruktúrna homogenita pórovej siete		Prepojenosť pórovej siete (%)	
Lokalita	pred skúškou	po skúške	pred skúškou	po skúške	pred skúškou	po skúške
pieskovec Livovská Huta	0,5	0,4	3,4305	1,1111	45	44,7
pieskovec Králíky	12,3 – 13,0	20,4	0,236	0,1731	60,8	65,7
travertín Spišské Podhradie	4,9 – 7,6	7,4	2,1228	1,1641	53,2	63,8
ryolit Hliník n/Hronom	2,5	3,4	2,1704	1,0977	71,7	64,5
umelý kameň firma VASPO	6,4	7,5	0,9386	1,2719	43,5	50

tvare nemá rozmer a jeho číselná hodnota klesá k 0 s narastajúcou homogenitou pórovej siete.

- *Smerodajná odchýlka* – charakterizuje rozptyl nameraných hodnôt od strednej hodnoty, teda hodnoty TOP.

Súbor testovaných hornín tvorili prevažne pieskovce z územia Slovenska; vybraných bolo 7 typov pieskovcov rôzneho minerálneho zloženia a rozdielnej pórovitosti. Okrem pieskovcov bol sledovaný travertín zo Spišského Podhradia a ryolit z Hliníka nad Hronom. Obidve horniny sa používajú na stavebné a dekoračné účely. Súbor prírodných kameňov dopĺňal jeden typ konglomerovaného (umelého) kameňa z produkcie slovenskej firmy, vzhľadovo verne imitujúci prírodný kameň a používaný ako interiérový i exteriérový obkladový materiál. Prehľad skúmaných litologických typov so stanovenými základnými fyzikálnymi vlastnosťami je v tab. 1.

Výsledky výskumu

Výsledky získané digitálnou analýzou pórovej siete (DAO)

Na základe výsledkov optickej porozimetrie bolo možné rozdeliť vzorky hornín do troch skupín:

A. vzorky s TOP blízkou 0 (nemerateľnou) – pieskovce z lokalít Spišské Tomášovce a Stará Ľubovňa – Kremná;

B. vzorky s nízkou, ale merateľnou TOP – pieskovce z lokalít Levočská Dolina, Hertník, Livovská Huta a Kežmarok;

C. vzorky s vysokou TOP – pieskovec z lomu Králíky, ryolit, travertín a umelý kameň VASPO.

Zo súboru horninových typov boli optickou porozimetriou po skúške mrazuvzdornosti skúmané iba pieskovce.

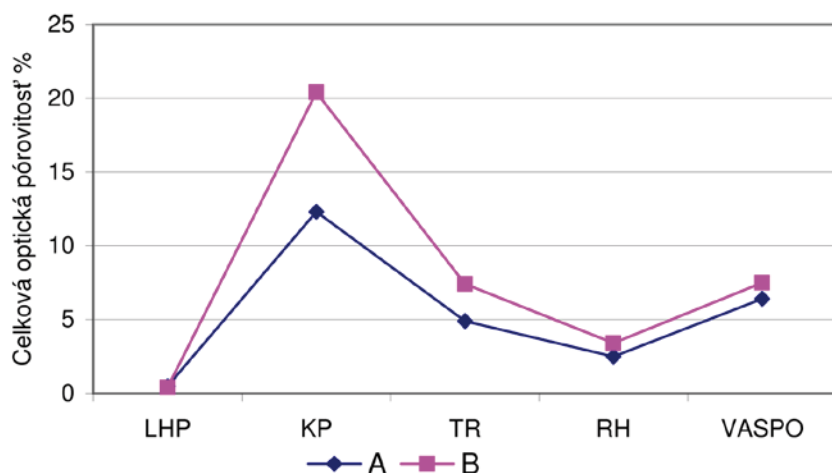
Vo vzorkách podrobených skúške odolnosti proti kryštalizácii solí sa prejavili výraznejšie rozdiely parametrov získaných z digitálnej analýzy, ako po skúške mrazuvzdornosti. Stanovené parametre ako TOP, štruktúrna homogenita a prepojenosť pórovej siete čerstvých vzoriek i vzoriek podrobených skúške odolnosti proti

kryštalizácii solí sú uvedené v tab. 2 a znázornené graficky na obr. 1 a obr. 2.

Obr. 1 porovnáva TOP pôvodných vzoriek a vzoriek podrobených opakovanému máčaniu v roztoku síranu sodného. Najväčšie rozdiely sú badateľné na vzorkách s najväčším obsahom CaCO_3 , čo je travertín (TR) a vápenatý pieskovec z lokality Králíky (KP). V oboch prípadoch je iníciačná pórovitosť dostatočne vysoká na to, aby roztoky soli prenikli hlbšie do štruktúry hornín, kde nastala reakcia agresívneho roztoku s vápenatým materiálom. Toto pravdepodobne viedlo ku zväčšeniu rozmerov existujúcich pórov. Vzorka pieskovca je makroskopicky štruktúrne homogénna, preto je u nej tento predpoklad veľmi pravdepodobný. Travertín je makroskopicky heterogénny, má usmernenú štruktúru s prítomnosťou megapórov, preto je možné, že vzorka podrobená skúške soľou mala už pred ponorením do roztoku inú pórovitosť ako vzorka použitá na stanovenie pórovitosti pred skúškou. Uvádzaná rozdielna hodnota TOP pred a po skúške môže byť preto zapríčinená prirodzenou štruktúrnou heterogenitou dvoch skúšobných teliesok. V prípade pieskovca z lokality Králíky možno pozorovať v súlade s výrazným nárastom TOP aj zlepšenie komunikácie medzi pórmí, čo môže indikovať rozšírenie pórov, prípadne vznik nových pórových prahov.

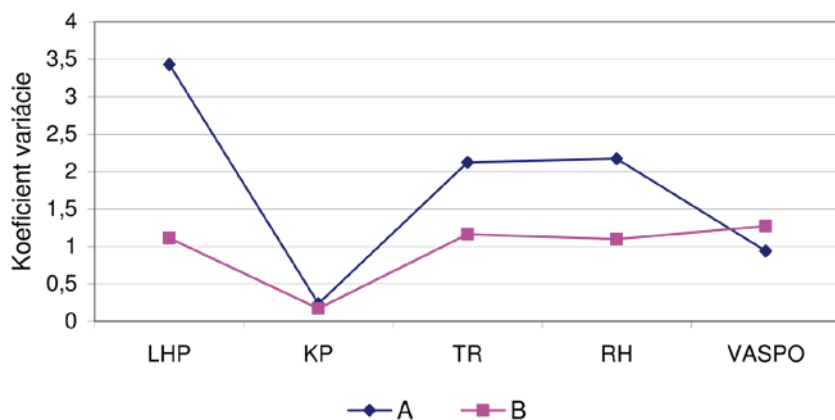
Menší, avšak výrazný rozdiel pórovitosti po skúške v sírane sodnom bol zaznamenaný vo vzorkách ryolitu (RH) a umelého kameňa (VASPO). V ryolite je zrejmy vyšší výskyt hlavného pórového typu (priestory po porfyrických výrastliciach), a ako je ďalej uvedené vo vizuálnej analýze, vplyv roztokov na rozpúšťanie živcov nie je vylúčený. Napriek nárastu TOP bol zaznamenaný výrazný pokles miery prepojenia pórovej siete (tab. 2). Čiastočne síce ide o vplyv makropórov PT1, ale hlavným dôvodom je prítomnosť megapóru PT2, vezikulárneho póru, ktorý ako extrémna hodnota zvyšuje rozptyl výsledkov meraní.

V prípade umelého kameňa VASPO je rozdiel pórovitosti okrem náhodnej makroštruktúrnej nerovnorodosti (vyšší obsah vysoko pórovitých častíc v testovanej vzorke) spôsobený aj omnoho vyšším výskytom mikrofrakturnej



Obr. 1. Celková optická pórovitosť vzoriek nepodrobených (A) a podrobených (B) skúške v solnom roztoku.

Fig. 1. Total optical porosity of untreated samples (A) and samples after crystallization tests (B).



Obr. 2. Miera štruktúrnej homogenity pórovej siete vzoriek nepodrobených (A) a podrobených (B) skúške v solnom roztoku.

Fig. 2. Structure homogeneity of pore net of untreated samples (A) and samples after crystallization test (B).

pórovitosti vo vzorke po degradačnom teste. Táto má rovnomernú distribúciu v pozorovanej ploche, čím nenaruša pôvodne vysokú rovnorodosť pórovej siete (obr. 2). Vo všeobecnosti s nárastom TOP zvykne vzrásť aj homogenita pórovej siete.

Vo vzorke pieskovca z Livovskej Huty (LHP) je TOP vo všeobecnosti veľmi nízka a nič nenaznačuje jej ovplyvnenie degradačným testom. Štruktúrna homogenita pórovej siete sa však skúškou výrazne zlepšila.

Výsledky získané vizuálnou analýzou pórovej siete (VAO)

Vplyv skúšky mrazuvzdornosti

Na základe vizuálneho pozorovania a porovnávania vzoriek nepodrobených a podrobených skúške mrazuvzdornosti bolo možné konštatovať nasledujúce skutočnosti:

Vo vzorkách zadelených do skupiny A, tzn. s nemerateľnou TOP, neboli vizuálnou analýzou pozorované nijaké otvorené mikroštruktúry, ktoré by mohli preukázateľne súvisieť s pôsobením mrazu. Ojedinele boli v okrajovej časti

vzoriek identifikované uzavreté mikrofraktúry, obmedzené iba na organodetrilitické karbonátové fragmenty (obr. 3).

Na vzorkách skupiny B, tzn. s nízkou TOP, boli v povrchových častiach pozorované ojedinelé mikrotrhliny, ktoré vznikli následkom pôsobenia mrznúcej vody. Ide o degradačné mikroštruktúry v dôsledku mechanického namáhania striedavým zamrzávaním a rozmrazovaním. V podobe výrazných, otvorených a dokumentovateľných mikropuklín sú viditeľné napr. v pieskovci z Livovskej Huty (obr. 4) a v pieskovci z lokality Kežmarok (obr. 5). Mikropukliny sa vyznačujú nasledujúcimi znakmi: a) sú otvorené; b) sú priebežné, tzn. prechádzajú minerálnymi zrnami, ako aj hranicami medzi nimi; c) viažu sa na okrajové časti skúšobných telies; d) majú nerovný priebeh a rozvetvujú sa; e) majú náhodný výskyt.

Vo vzorke pieskovca z lomu Králiky zaradeného do skupiny C neboli napriek vysokej TOP vizuálne pozorované nijaké nové otvorené štruktúry, ktoré by bolo možné dať do súvisu s pôsobením mrazu. Vplyv skúšky sa prejavil iba na povrchu skúšobných teliesok, veľkostná distribúcia pórov vnútri vzorky nebola zmenená. Vzhľadom na slabé štruktúrne väzby medzi zrnami nastala dezintegrácia

pripovrchových častí, ktoré sa následne oddelili, čo sa prejavilo miernym úbytkom hmotnosti po skúške.

Vplyv skúšky odolnosti proti kryštalizácii solí

Výskum optickej pórovitosti po skúške odolnosti proti kryštalizácii solí bol realizovaný na dvoch typoch pieskovcov s rozdielnou pórovitosťou (Králiky a Livovská Huta), na travertíne zo Spišského Podhradia, ryolite z lomu Hliník nad Hronom a umelom kameni VASPO. Vzhľadom na rozdielnu genézu a minerálne zloženie hodnotených hornín, a s tým súvisiaci výskyt rôznych pórových typov, bol i prejav skúšky odolnosti proti agresívnemu roztoku odlišný.

Pieskovec – Livovská Huta: Ide o živcovo-kremitý pieskovec s karbonátmi, strednozrnný až hrubozrnný s podpornou štruktúrou matrixu. Textúra je všesmerná – masívna. Hlavným minerálom je kremeň (cca 50 %), nasledujú živce, z ktorých väčšina je karbonatizovaná (cca 12 %), karbonáty (cca 8 %) a slúda zastúpená muskovitom (cca 3 %). Nealterované plagioklasy majú asi 5 % zastúpenie. Prevažne dotkový cement (cca 17 %) je zmesou karbonátov, kremeňa a Fe-oxidov. Zvyšok tvoria úlomky hornín a biotit.

Hornina má nízku TOP tesne nad hranicou merateľnosti, nepresahuje hodnotu 0,5 %. Pórová sieť je tvorená predovšetkým intergranulárnymi kompaktnými pórmí (obr. 6), navzájom izolovanými, bez pórových prahov (póry iného typu sprostredkujúce komunikáciu medzi pórmí). Póry majú kompaktnú geometriu a vo výbruse sa zdá, že sú izolované od okolia, ich výskyt je ojedinelý, avšak skôr zákonitý ako náhodný, ich distribúcia je pomerne rovnomerná a rozmerovo zodpovedajú mikropórom, tzn. majú veľkosť 10^{-1} až 10^{-4} mm (Čabalová a Caňo, 1991).

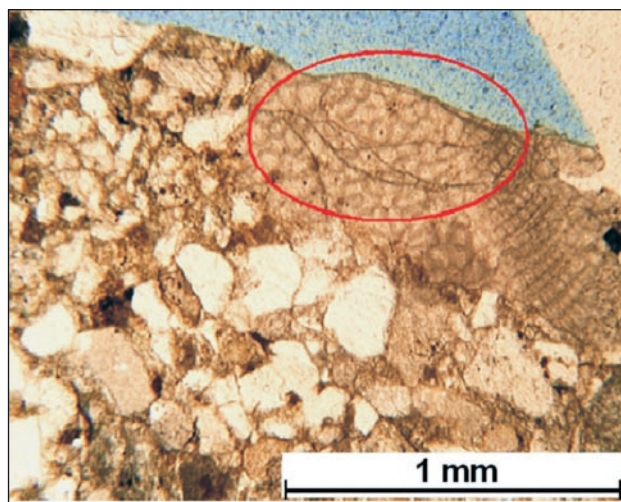
Porovnávaním vzoriek podrobených a nepodrobených skúške odolnosti proti kryštalizácii solí neboli vizuálne zistené rozdiely v pórovej sieti, ktoré by bolo možné jednoznačne prisúdiť degračnej skúške.

Pieskovec – Králiky: Horninu možno klasifikovať ako kremito-vápenatý pieskovec s prímiesou organogénneho materiálu. Štruktúra je strednozrnná až jemnozrnná s podporou kryštalického matrixu. Textúra je masívna. Hlavnou zložkou v hornine sú karbonáty, ktoré sú tvorené organogénnymi fragmentmi a autigénnymi kryštálmi, ktoré tvoria súvislý matrix. Celkové zastúpenie karbonátov v hornine vrátane matrixu je cca 65 %. Druhou významnou zložkou je kremeň (cca 22 %) vo forme dobre vytriedených oválnych až subangulárnych zŕn. V malom množstve sa vyskytuje muskovit. Matrix je tvorený spomínaným autigénnym kryštalickým karbonátovým cementom s nepatrnou lokálnou prímiesou kremeňa.

TOP tvorí značnú časť objemu horniny (13 %). Dominujúci typ pórovitosti (pórový typ 1) je zastúpený intergranulárnymi pórmí prepojenými pomocou pórových

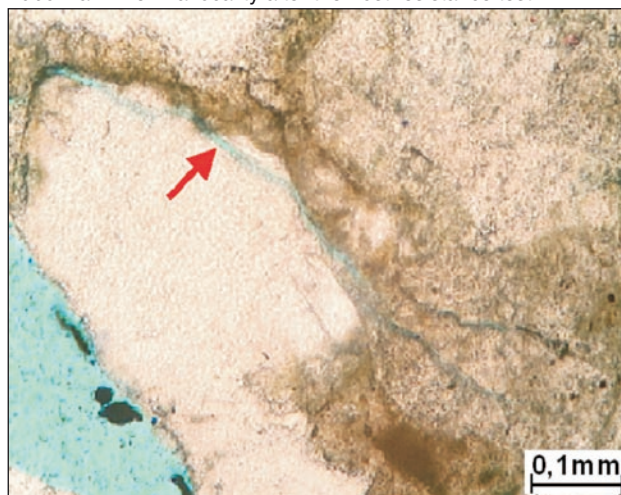
Obr. 5. Pieskovec z Kežmarku – mikrofraktúry v okrajovej časti vzorky vzniknuté vplyvom mrznúcej vody.

Fig. 5. Sandstone from Kežmarok – micro-cracks in near surface parts of the sample caused by the freezing water.



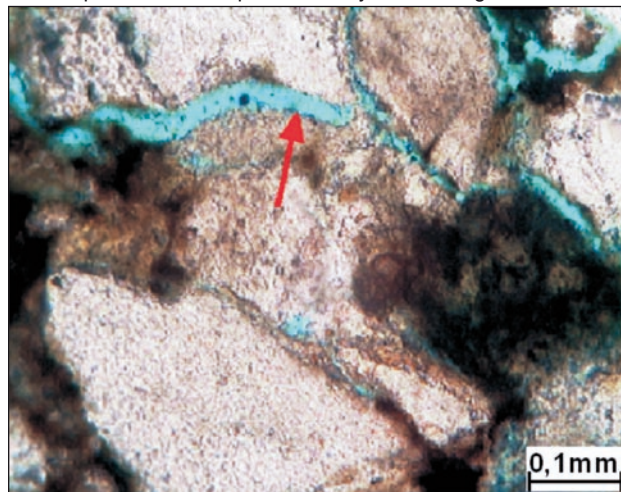
Obr. 3. Uzavreté mikrofraktúry pozorované v pieskovci z lokality Stará Lubovňa – Kremná po skúške mrazuvzdornosti.

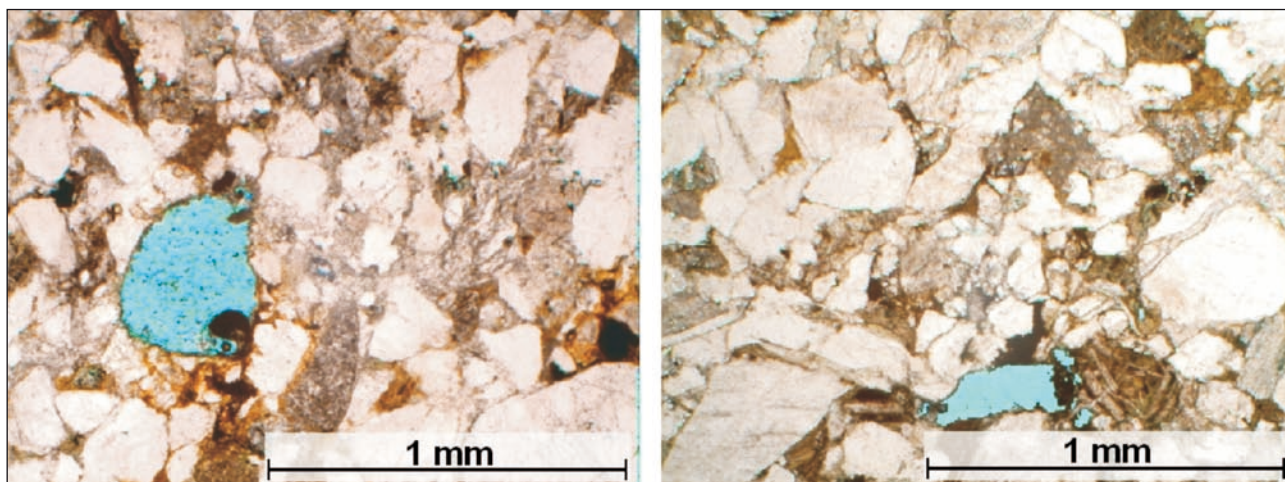
Fig. 3. Closed micro-cracks observed in the sandstone Stará Lubovňa – Kremná locality after the frost resistance test.



Obr. 4. Pieskovec z Livovskej Huty – mikrofraktúry v okrajovej časti vzorky vzniknuté vplyvom mrznúcej vody.

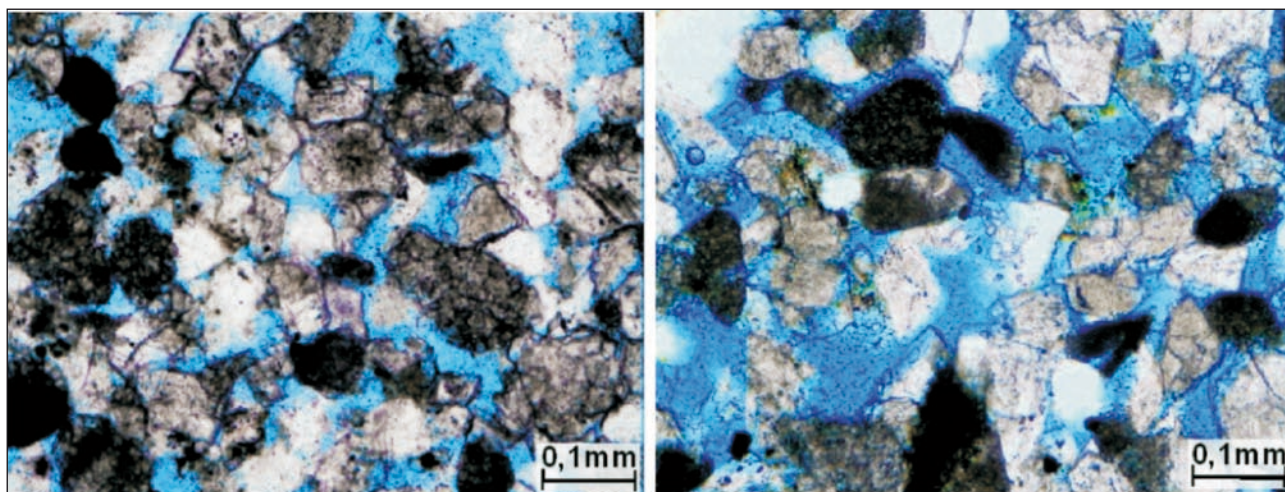
Fig. 4. Sandstone from Livovská Huta – micro-cracks in near surface parts of the sample caused by the freezing water.





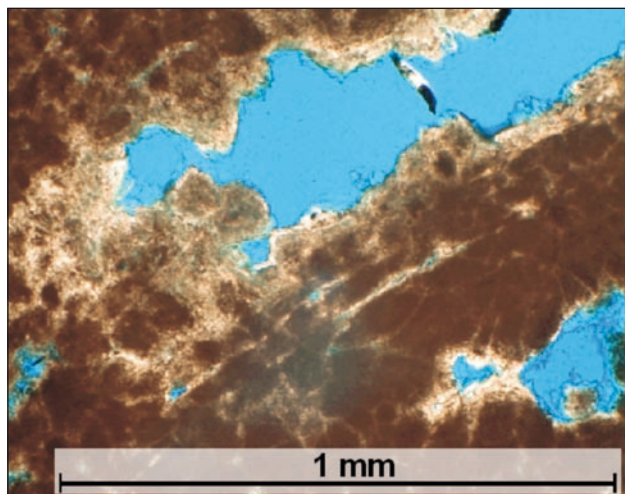
Obr. 6. Medzizrnová pórovitosť v pieskovci z Livovskej Huty.

Fig. 6. Intergranular porosity of the sandstone from Livovská Huta.



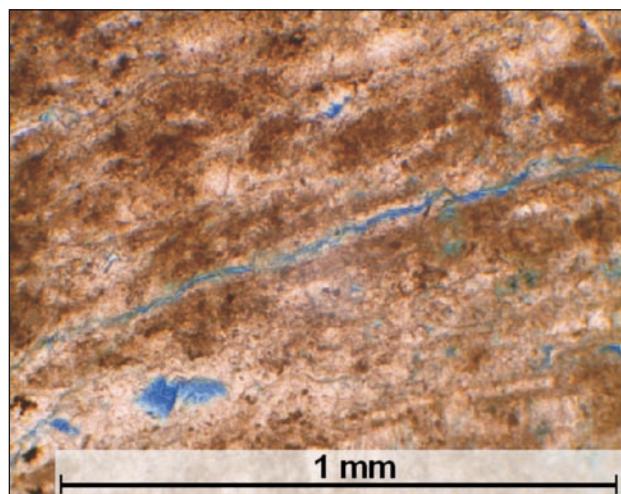
Obr. 7. Pórová sieť v pieskovci z Králik; vľavo pôvodná hornina, vpravo vzorka po skúške v solnom roztoku.

Fig. 7. The pore network in the sandstone from Králiky; untreated rock on the left, sample after the salt crystallization test on the right.



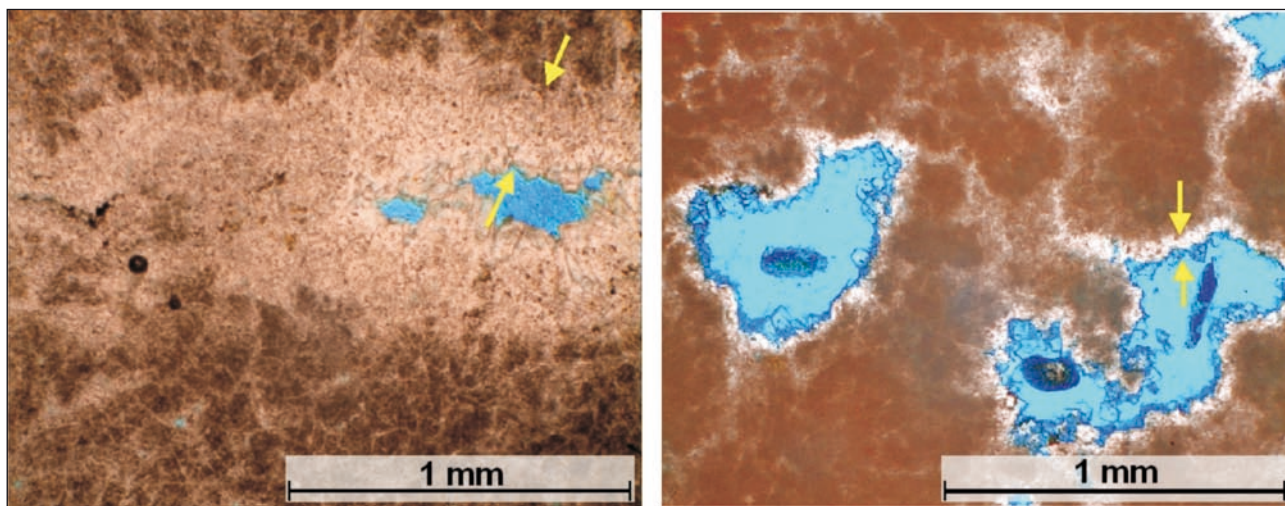
Obr. 8. Primárna pórovitosť travertínu z lomu Spišské Podhradie.

Fig. 8. Primary porosity of the travertine from the Spišské Podhradie quarry.



Obr. 9. Sekundárna pórovitosť travertínu spôsobená rozpukaním.

Fig. 9. Secondary porosity of the travertine due to fractures.



Obr. 10. Výrazne vyvinutý mikrokryštalický lem okolo póru, pozorovaný v pôvodnej vzorke travertínu (vľavo), bol značne zredukovaný v testovanej vzorke po skúške odolnosti proti kryštalizácii solí (vpravo).

Fig. 10. Thick microcrystalline pore rim observed in the untreated travertine (left) was significantly reduced in the tested sample (thin rim) after the salt crystallization test.

prahov, čo vytvára veľmi efektívnu pórovú sieť. Ide o primárnu pórovitosť pretvorenú sekundárnym vývojom (obr. 7 – vľavo). Ostatné typy pórovitosti sú v porovnaní s prvým typom, čo sa týka zastúpenia, bezvýznamné.

Zmeny pórovitosti pieskovca po skúške v agresívnom roztoku soli sa s určitou istotou dejú v hlavnom pórovom type a principiálne ide o porogenézu – chemické rozpúšťanie a zväčšovanie pórových priestorov na úkor karbonátového tmelu. Ide teda o obnovu a rozvíjanie už existujúcich intergranulárnych pórov (obr. 7 – vpravo).

Travertín – Spišské Podhradie: Pórovitosť je reprezentovaná makroskopickými pórmami až dutinami rôzneho tvaru a veľkosti. Ide o primárny typ pórovitosti, charakteristický pre horniny penovcového typu (obr. 8). Logicky väčšie kvantitatívne zastúpenie majú menšie veľkostné triedy – mikropóry, ktoré však plnia v porovnaní s makropórmami podradnú funkciu. Geometria menších pórov je kompaktná, pričom miestami sa spájajú do komplexnejších foriem. Väčšie póry sú skôr zložitejšieho tvaru, často predĺžené v jednom smere. Priestorová distribúcia v rámci vzorky je v mikroskopickom meradle nepravidelná, čo je spôsobené jej štruktúrnou heterogenitou na tejto úrovni, aj napriek monominerálnemu zloženiu horniny. Na stenách pórov je zreteľne pozorovateľná sekundárna kryštalizácia, teda póronekrotický jav v dôsledku vyzrážania CaCO_3 , ktorý vytvára často hrubé, inokedy tenšie mikrokryštalické lemy. Pre celkovú pórovitosť má tento pórový typ rozhodujúci význam.

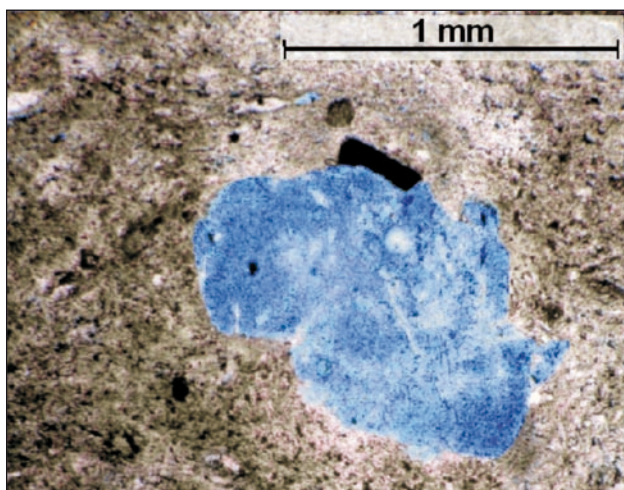
Sekundárna pórovitosť je puklinová. Je zastúpená jemnými mikrofraktúrami, ktoré navzájom prepájajú niektoré primárne póry. Mikropukliny sa javia ako uzavreté, len miestami sú aj otvorené (obr. 9). Vzhľadom na svoje rozmery majú značnú priebežnosť v rámci pozorovanej plochy. Otvorenejšie pukliny sú nerovné, uzavretejšie majú zase priamejší priebeh, ktorý možno označiť ako subparalelný so smerom lokálnej planárne orientovanej

stavby. Tieto sekundárne mikrofraktúry sú ojedinelé a v rámci pozorovanej plochy skôr náhodne priestorovo distribuované. Pre TOP má tento pórový typ zanedbateľný význam, avšak zlepšuje efektívnosť pórovej siete. Uzavreté mikrofraktúry majú kvantitatívne vyššie zastúpenie. Usmernená štruktúra travertínu je jednoznačnou predispozíciou pre vznik týchto pórov.

Medzi pôvodnou vzorkou a vzorkou podrobenou máčaniu v roztoku soli nebol zistený vizuálny rozdiel v typoch pórovitosti, ani v ich pomernom zastúpení. V porovnaní s testovanou vzorkou majú však primárne póry badateľne mohutnejšie vyvinuté mikrokryštalické lemy. Nie je vylúčené, že tenšie lemy v testovanej vzorke sú dôsledkom reakcie s agresívnym roztokom (obr. 10).

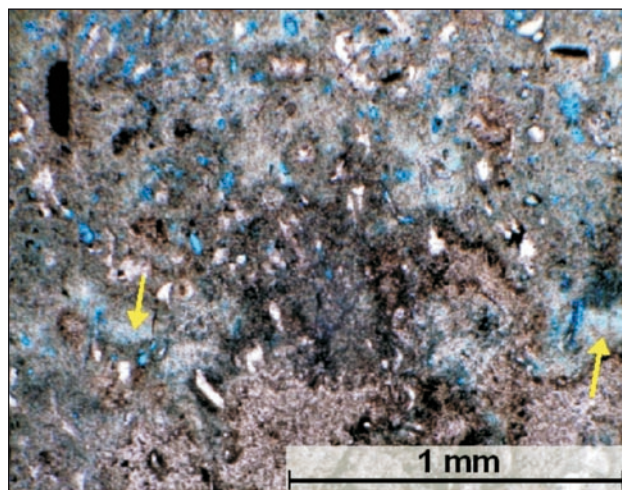
Ryolit – Hliník nad Hronom: Vo vzorke ryolitu boli zistené 3 hlavné typy efektívnej pórovitosti (PT1 až PT3). Najvýraznejším a najviac zastúpeným typom pórovitosti je intragranulárna pórovitosť sekundárna (PT1), ktorá vznikla rozpúšťaním porfyrických výrastlíc nestabilných minerálov, hlavne živcov. Geometria pórov je prevažne kompaktná, nakoľko kopíruje habitus kryštálov, spravidla úplne rozpustených (stĺpcovitý, obdĺžnikový, tabuľkovitý i menej izometrický). Póry sa javia ako uzavreté a pórové prahy úplne absentujú (obr. 11). Komunikácia prebieha pravdepodobne pomocou submikroporéznej siete vyvinutej v základnej hmote. Priestorová distribúcia je pomerne pravidelná. Na základe rozmerov možno póry priradiť ku mikroskopickým až makroskopickým. Na celkovú pórovitosť má tento pórový typ rozhodujúci vplyv. Tento typ pórovitosti pravdepodobne vznikol v procese alterácie – pôsobením hydrotermálnych roztokov.

PT2 je zastúpený pórmami prevažne makroskopických rozmerov. Môže ísť o pôvodnú – vezikulárnu pórovitosť, ktorá je charakteristická pre ryolitové horniny. Póry majú zložitú geometriu s možnosťou mierne lepšej vzájomnej komunikácie. Zastúpenie je výrazne nižšie ako pri prvom



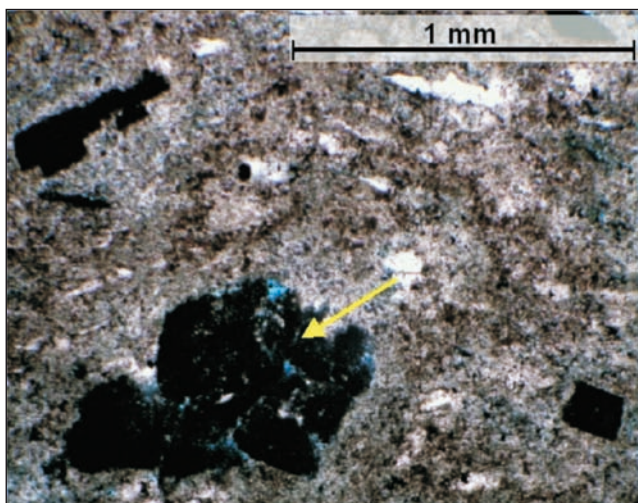
Obr. 11. Sekundárna medzizrnová pórovitosť – hlavný typ pórovitosti ryolitu (pseudomorfóza po plagioklase).

Fig. 11. Secondary intragranular porosity – the main porosity type of the rhyolite (pseudomorphosis after plagioclase).



Obr. 12. Submikropórové oblasti v základnej hmote ryolitu.

Fig. 12. Sub-microporous areas in the matrix of the rhyolite.



Obr. 13. Postupný rozklad opakných minerálov v ryolite; pôvodná hornina vľavo, vzorka po skúške odolnosti proti kryštalizácii solí vpravo.

Fig. 13. Progressive dissolution of opaque minerals in the rhyolite; untreated rock on the left, sample after the salt crystallization test on the right.

opísanom type a distribúcia menej pravidelná. Na stenách pórov možno pozorovať počiatkové štádium póronekrózy – vyzrážanie kryštálov kremeňa. Pre celkovú optickú pórovitosť je tento pórový typ málo významný. Výraznou vlastnosťou tohto typu pórovitosti je nepravidelná distribúcia pórov v priestore.

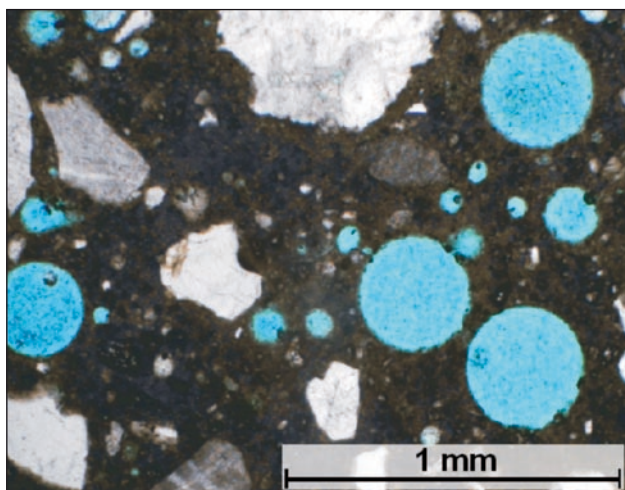
V základnej hmote ryolitu možno ešte pozorovať oblasti submikropórovitého charakteru (PT3), ktoré sú charakteristické svojím sfarbením (obr. 12). Z hľadiska TOP má tento typ pórovitosti zanedbateľný význam, avšak z hľadiska efektivity pórovej siete ide o najvýznamnejší spôsob komunikácie medzi pórmí predchádzajúcich typov. Sieť vznikla pravdepodobne rozpúšťaním v procese alterácie a lokálne prechádza až do mikropórov.

Po dôkladnom pozorovaní boli zistené nasledujúce rozdiely v pórovitosti vzoriek nepodrobených skúške

a vzoriek po skúške: PT1 je vo vzorke máčanej v solnom roztoku výrazne viac zastúpený, a to hlavne na úkor porfyrických výrastlíc, ktoré sú v pôvodnej vzorke lepšie zachované. V skúšanej vzorke je väčšina živcových porfyroblastov úplne rozpustená a opakné minerály sa nachádzajú vo vyššom štádiu rozkladu v porovnaní s pôvodnou vzorkou (obr. 13). Jednou z možných príčin tohto javu by mohlo byť pôsobenie agresívneho solného roztoku. Vo vzorke po testovaní v roztoku soli je takisto viac rozšírená submikropórovitosť (PT3) než v pôvodnej vzorke.

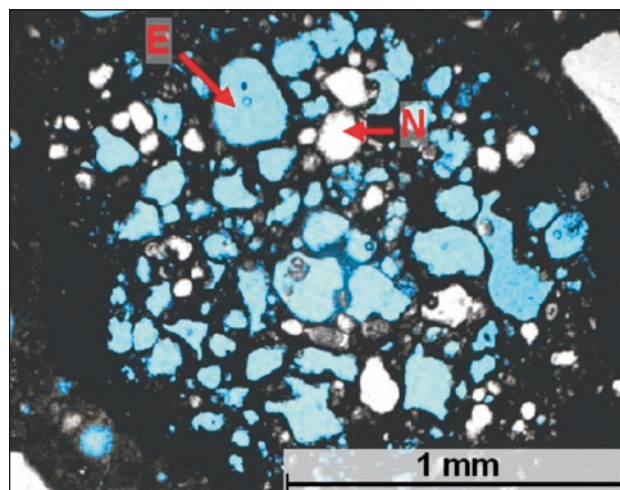
Umelý kameň VASPO: Vo vzorke konglomerovaného kameňa bolo možné identifikovať až 4 pórové typy, označené ako PT1 až PT4.

PT1 tvorí primárna, technologická pórovitosť vzniknutá v procese výroby. Svojou priestorovou pozíciou sa viaže



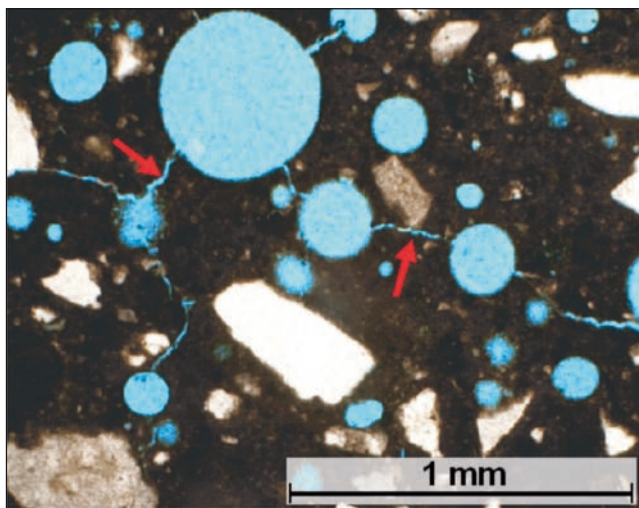
Obr. 14. Primárna technologická pórovitosť PT1 v základnej hmote umelého kameňa.

Fig. 14. Primary technological porosity PT1 in the matrix of the agglomerated stone.



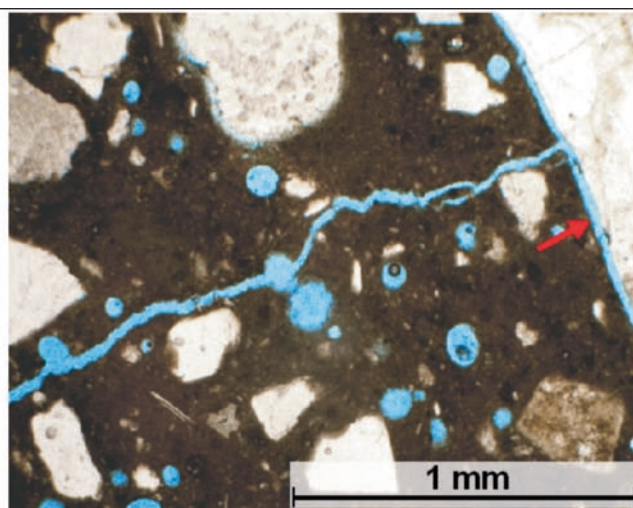
Obr. 15. Primárna intragranulárna pórovitosť PT2 expandovanej častice umelého kameňa (E – efektívna, N – neefektívna).

Fig. 15. Primary intragranular porosity PT2 of an expanded particle in the agglomerated stone (E – effective, N – non effective).



Obr. 16. Sekundárna pórovitosť PT4 umelého kameňa VASPO v dôsledku rozpukania po skúške odolnosti proti kryštalizácii solí: v pozícii pórových prahov pórov typu PT1 (vľavo) a v kontaktnej pozícii (vpravo).

Fig. 16. Secondary porosity PT4 of the agglomerated stone VASPO due to fractures after the salt crystallization test: in the connection position of PT1 pores (left) and in the contact position (right).



na jemnozrnný matrix. Tvorená je pórmi extrémne kompaktného, v mnohých prípadoch ideálne sférického tvaru (obr. 14). Póry sa javia ako uzavreté, avšak často komunikujú pomocou systému mikrofraktúr (PT4). Majú pravidelnú priestorovú distribúciu a tiež pomerne vyváženú veľkostnú distribúciu (kategória mikropórov). Ide o najvýraznejšie zastúpený pórový typ, pravdepodobne s najväčším významom pre TOP.

PT2 – intragranulárna technologická pórovitosť. Ide o primárny typ pórovitosti, ktorý sa viaže predovšetkým na sférické makroskopické častice s priemerom cca 3 až 4 mm, rozmiestnené vo vzorke nerovnomerne. Extrémne množstvo pórov a silne pórovitá štruktúra naznačujú, že ide pravdepodobne o expandovaný materiál so sklovitým povrchom. Póry majú temer pravidelné tvary. Ide o málo

efektívnu pórovitosť, nakoľko póry nie sú medzi sebou poprepávané pomocou viditeľných prahov a sú izolované od okolia, z dôvodu málo priepustného povrchu sférických častíc. Majú veľmi variabilné rozmery, ktoré štatisticky (vo väčšine prípadov) narastajú smerom do centra častíc. Veľkosťou ich možno zaradiť do kategórie mikro až makropórov. Zaujímavým javom, ktorý veľmi jasne dokazuje „uzavretosť“ niektorých pórov, a teda ich nízku efektívnosť, je existencia naimpregnovaných pórov a pórov, do ktorých impregnačná látka neprenikla, a to tesne vedľa seba (obr. 15). Z hľadiska výskytu ide o druhý najviac zastúpený pórový typ, porovnateľný s PT1, avšak s nižšou komunikačnou schopnosťou.

PT3 je intragranulárna pórovitosť v iných, prevažne horninových fragmentoch, ktoré sa použili pri výrobe

kameňa. Ide o zanedbateľný typ z hľadiska všetkých faktorov v porovnaní s ostatnými typmi pórov.

PT4 je pórovitosť frakturačná, teda sekundárna. Vo vzorke sa nachádza v dvoch pozíciách. Prvá varianta sa viaže predovšetkým na matrix a na póry PT1, ktorým plní funkciu pórových prahov (obr. 16 – vľavo). Druhá varianta sa nachádza v kontaktnej pozícii – na kontakte veľkých fragmentov litoklastického materiálu a matrixu (obr. 16 – vpravo). Niekedy lemuje aj celé fragmenty. Póry spolu komunikujú. Majú mikroskopické rozmery. Pukliny sú značne otvorené a silne priebežné, majú premenlivú hrúbku a nerovný priebeh. Orientácia je náhodná, ale distribúcia v priestore pomerne pravidelná.

Vizuálnou analýzou čerstvých a v roztoku soli máčaných vzoriek bol zistený zásadný rozdiel v zastúpení PT4. Zatiaľ čo vo vzorke neskúšanej v sírane sodnom má tento typ len pomerne nevýrazný sporadický výskyt, v skúšanej vzorke je jeho zastúpenie naopak veľmi výrazné, a to hlavne v priestorovom aj genetickom vzťahu k PT1. Na záberoch veľmi dobre vidieť „prahový“ charakter mikrofraktúr v kombinácii s PT1 (obr. 16). Aby bolo možné uvedený jav presvedčivo dať do vzťahu s vykonanými skúškami, bolo by vhodné analýzy opakovane overiť.

Zmena fyzikálnych vlastností

Po realizácii degradačných skúšok nastali zmeny vo fyzickom stave vzoriek. Miera zmien bola individuálna v závislosti od typu horniny, minerálneho zloženia a pórovitosti, i od typu skúšky.

Po 25-tich cykloch opakovaného zmrazovania a rozmrazovania neboli na vzorkách makroskopicky pozorovateľné zmeny, všetky vzorky si zachovali svoju celistvosť a tvar. Pokles hmotnosti vzoriek bol minimálny. Zmeny sa však prejavili v zhoršených hodnotách fyzikálnych parametrov – v náraste nasiakavosti, poklese pevnosti i rýchlosti šírenia ultrazvukových vln (tab. 3).

Skúška odolnosti proti kryštalizácii solí je podstatne agresívnejšia. Nastala zmena farby vzoriek i zmena hmotnosti niektorých vzoriek (najvýraznejší bol úbytok 4,3 % zo vzoriek pieskovca z lokality Králiky a prírastok približne 5 % v prípade umelého kameňa). Zmeny nasiakavosti, pevnosti a šírenia ultrazvukových vln neboli vzhľadom na deštruktívny charakter skúšky vo všetkých vzorkách objektívne merateľné, preto ich neuvádzame. Následné správanie vzoriek podrobených skúške v roztoku soli, záviselo od teploty a prítomnosti vody (Steiger a Dannecker,

Tab. 3
Zmeny fyzikálnych vlastností hornín po skúškach mrazuvzdornosti
Changes of rock physical properties after frost resistance tests

Litologický typ Lokalita	Celková pórovitosť (%)	Nasiakavosť (%)		Rýchlosť šírenia ultrazvukových vln (m · s ⁻¹)		Pevnosť v jednoosom tlaku (MPa)	
		pred MRS	po MRS	pred MRS	po MRS	pred MRS	po MRS
pieskovec Spišské Tomášovce	2,5	0,56	0,73	⊥ 4163 –	⊥ 3962 –	120,1	57,8
pieskovec Levočská Dolina	7,2	2,53	2,63	⊥ 2955 3330	⊥ 2712 3224	118	43,1
pieskovec Hertník	5,1	1,81	1,94	⊥ 3484 –	⊥ 2967 –	98,7	47,9
pieskovec Livovská Huta	4,7	1,36	1,56	⊥ 3970 4035	⊥ 3712 3790	113,8	85,2
pieskovec St. Lubovňa – Kremná	1,8	0,64	0,81	⊥ 4560 4424	⊥ 4145 4360	133,1	102,8
pieskovec Kežmarok	11,5	4,22	4,62	⊥ 2778 2486	⊥ 2447 2287	61,9	18
pieskovec Králiky	24,1	7,77	8,08	⊥ 2266 2262	⊥ 2181 2076	26	16,3
travertín Spišské Podhradie	8,8	4,09	–	–	–	58,5	57,3
ryolit Hliník n/Hronom	15,9	3,82	–	–	–	139,4	132,4
umelý kameň firma VASPO	29,4	8,95 9,29	–	–	–	22,4	14,9

MRS – skúška mrazuvzdornosti; ⊥ – merané v smere kolmom na vrstevnatosť; || – merané paralelne s vrstevnatosťou

1998, in Reudrich a Siegesmund, 2007). Vysušené vzorky si zachovali svoju celistvosť, vzorky opakovane namočené do vody (za účelom zistenia zmien nasiakavosti) a sušené v prirodzených laboratórnych podmienkach, boli po niekoľkých dňoch výrazne zmenené kryštalizáciou soli obsiahnutej vo vzorke. V niektorých vzorkách sa prechod z vodnatej formy síranu sodného (mirabilitu) do bezvodnej formy (thenarditu) prejavil kryštalizáciou solí na povrchu vzoriek (ryolit, travertín, pieskovec Králiky) alebo i rozlomením a celkovou deštrukciou vzoriek (pieskovec Hertník, umelý kameň VASPO). Pieskovce s nízkou celkovou i efektívnou pórovitosťou (z lokalít Spišské Tomášovce a Livovská Huta) zostali bez zmien.

Diskusia

Všeobecne možno konštatovať, že v študovaných pieskovcoch po 25 cykloch opakovaného zmrazovania a rozmrazovania neboli vo vnútri vzoriek identifikované nijaké degradačné štruktúry, ktoré by mali pravidelnú distribúciu, zákonitý výskyt, či vplyv na celkovú optickú pórovitosť. Zdá sa, že deštruktívne účinky mrazu pri skúške mrazuvzdornosti, realizovanej u nás doteraz zaužívaným spôsobom, neprenikajú do celého objemu vodou nasýtenej vzorky. Degradačné štruktúry boli identifikované len pri povrchu skúšaných teliesok a ich výskyt bol z hľadiska mikroštruktúry náhodný. Keďže tieto drobné fraktúry majú relatívne vysokú priebežnosť, ich vplyv sa môže postupne prejavíť na makroskopickú úroveň rozpadom – degradáciou povrchových častí, drobením alebo zníženou pevnosťou povrchu. Záleží tiež na veľkosti pórov, pretože voda zamrzá v rôzne veľkých póroch pri rozdielnych teplotách. Prednostný význam v procese rozpadu hornín majú mikropóry (10^{-1} až 10^{-4} mm) svojou schopnosťou viesť vodu (Čabalová a Caňo, 1991; Ondrášik, 2004). Ďalším faktorom je počet uskutočnených cyklov zmrazovania a rozmrazovania. Ak máme posúdiť trvanlivosť kameňa, použitého na soche či stavbe, je opodstatnené postupné zmrazovanie vzoriek v profesionálnych mrazničkách s možnosťou regulácie teploty, a pri mnohých litologických typoch i uskutočnenie väčšieho počtu zmrazovacích cyklov než doteraz zaužívaných 25, ako je to už obsiahnuté v európskych normách (STN EN 12371, 2003). Dlhotrvajúce skúšky mrazuvzdornosti i kombinácia viacerých degradačných metód sa už v laboratóriách začali používať (Příkryl, 2008).

Skúška odolnosti proti kryštalizácii solí sa prejavila ako výrazne agresívnejšia oproti skúške mrazuvzdornosti. V norme, ktorá ju metodicky opisuje, je uvedené, že nie je potrebná pre kameň s malou pórovitosťou (STN EN 13370, 2002), pričom hraničná hodnota otvorenej pórovitosti je stanovená na 5 %. Realizované laboratórne skúšky a analýzy optickou porozimetriou túto skutočnosť potvrdili.

Poznať celkovú pórovitosť, alebo s ňou súvisiacu hutnosť horniny, je veľmi dôležité pri posudzovaní jej kvality, nie však postačujúce, pretože záleží aj na množstve pórov v hornine, ich veľkosti i na prepojenosti pórovej siete. Jednou z dostupných metód výskumu pórovej siete v horninách môže byť i použitá optická porozimetria.

Záver

Z uskutočnených laboratórnych skúšok a analýz možno vyvodíť nasledujúce závery:

- Skúška mrazuvzdornosti sa prejavila zvýšeným výskytom mikrotrhlín, najmä v pripovrchových častiach vzoriek. Systematické zmeny pórovitosti sa neprejavili na mikroskopickú úroveň, možno však predpokladať vplyv skúšky aj na submikropórovitosť, t. j. pod hranicu detekovateľnosti klasickým mikroskopom. Zaznamenaný ojedinelý výskyt mikrotrhlín má merateľný vplyv na celkovú kvalitu horniny – nastali zmeny celkovej pórovitosti, nasiakavosti, rýchlosti šírenia ultrazvukových vln i tlakovej pevnosti. Výraznejšie opticky snímateľné prejavy si vyžadujú uskutočnenie väčšieho počtu cyklov zmrazovania a rozmrazovania.

- Prejavy agresívnejšej skúšky ponárania vzoriek v 14 %-nom roztoku dekahydrátu síranu sodného boli jednoznačne zaznamenané metódou optickej porozimetrie, najmä v horninách s vyššou efektívnou pórovitosťou.

- Optická porozimetria potvrdila, že pre horniny s celkovou optickou pórovitosťou (efektívnou) nižšou ako 5 %, nie je potrebné realizovať skúšku odolnosti v dekahydráte síranu sodného so štandardným počtom cyklov máčania a sušenia. V prípade potreby ohodnotiť hutný prírodný kameň z aspektu tejto odolnosti, je potrebné realizovať väčší počet cyklov (viac ako 15).

- Vo všetkých hodnotených vzorkách sa po skúškach trvanlivosti jednoznačne zvýšila celková optická pórovitosť (výraznejšie po skúške v roztoku soli) a pórová sieť sa stala homogénnejšou.

Poznať podstatu a účinky uvedených laboratórnych skúšok trvanlivosti má veľký praktický význam, lebo na základe ich výsledkov je posudzovaná vhodnosť použitia prírodného kameňa pre ten-taký účel v stavebníctve. Prezentovaný realizovaný výskum predstavuje u nás začiatok v odkrývaní vplyvu simulovaných zvetrávacích procesov na stavebný horninový materiál na mikroskopickú úroveň. Optická porozimetria sa ukázala byť vhodnou pomocnou metódou pri hodnotení horninových typov s vyššou celkovou pórovitosťou (nad 5 %), v ktorých je optická pórovitosť merateľná.

Podakovanie. Príspevok bol vypracovaný s finančnou podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR (projekty VEGA č. 1/4045/07, 1/0413/09 a 1/0499/08).

Literatúra

- ČABALOVÁ, D. & CAÑO, F., 1991: Štúdium diferencovanej pórovitosti skalných hornín metódou pozorovania v elektrónovom riadkovacom mikroskope. *Geol. Práce, Spr.*, 92, 101 – 105.
- EHRLICH, R., CRABTREE, S. J., HORKOWITZ, K. O. & HORKOWITZ, J. P., 1991: Petrography and Reservoir Physics I.: Objective Classification of Reservoir Porosity. *Amer. Assoc. Petrol. Geologists Bull.*, 75, 10, 1 547 – 1 562.
- JANEGA, A. & DURMEKOVÁ, T., 2004: Využitie optickej porozimetrie v inžinierskej a environmentálnej geológii. In: *Geológia a životné prostredie, Bratislava*, 45 – 47.

- LINDQVIST, J. E. & ÅKESSON, U., 2001: Image analysis applied to engineering geology, a literature review. *Bull. Eng. Geol. Environ.*, 60, 117 – 122.
- ONDRAŠIK, M., 2004: Vplyv štruktúry pórov a vlastností v nich uzavretej vody na rozpad hornín. [Dizertačná práca.] *Manuskript. Bratislava, archív PriF UK*, 95.
- PŘÍKRYL, R., 2008: Přírodní kámen pro první etapu opravy Karlova mostu. *Geotechnika*, 4, 3 – 15.
- RUEDRICH, J. & SIEGESMUND, S., 2007: Salt and ice crystallization in porous sandstones. *Environmental Geol.*, 52, 225 – 249.
- STN EN 12370: 2002 Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie odolnosti proti kryštalizácii solí.
- STN EN 12371: 2003 Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie mrazuvzdornosti.

Rukopis doručený 8. 2. 2010

Revidovaná verzia doručená 25. 3. 2010

Rukopis akceptovaný red. radou 7. 9. 2010

Assessment of laboratory deterioration tests impact on stones by means of optical porosimetry

The determination of resistance against freezing water and salt crystallization in rock pores are two important standard degradation tests of building or decorative stones. These tests partially simulate the influence of weather and polluted environment on rocks and check their durability. Impact of the tests upon the pore network of selected natural and agglomerated stone types was studied by means of optical porosimetry, where dried porous samples were fully saturated with blue coloured resin, and after hardening, thin cuts were prepared. Effective pores could be well recognized by the colour in the thin cuts under microscope (visual analysis – VAO), but also in the pictures taken by a digital camera, that were statistically analysed by the computer (digital analysis – DAO). Results are presented in the paper. Mineral composition, microfabric (mainly the pore network), and some physical properties have been studied on both, untreated samples and on samples after mentioned laboratory degradation tests.

Seven types of sandstones, one type of rhyolite and of travertine, as well as one agglomerated stone (VASPO, a Slovak product widely used as exterior and interior cladding stone) were selected for the research. The studied rocks and their basic properties are listed in Tab. 1.

Optical porosimetry showed that both laboratory tests had destructive effects on stones. But the degradation due to the salt crystallization (used salt was mirabilite or Glauber's salt, i.e. highly hydrated sodium sulphate) was more intensive. According to VAO, micro-cracks were formed, predominantly near the samples surface (Figs. 3, 4 and 5), pore spaces were enlarged by chemical dissolution of some minerals reacting with the salt solution (Figs. 7 and 10) and existing fractures opened (Fig. 16). These were the visual signs of the stone decay and weakening confirmed by mechanical tests (Tab. 3).

Statistical parameters determined by DAO, i.e. total optical porosity, size-count parameters and erode-dilate parameters, confirmed changes in the rock pore networks after laboratory degradation tests (Tab. 2, Figs. 1 and 2).

In general, presented results of both, visual and digital porosity analyses after laboratory degradation tests demonstrate the applicability of the optical porosimetry in the research of weathering of natural or agglomerated stones, under experimental or natural conditions, especially if the effective porosity is higher than 5 %.