

# Teplotné zmeny simulujúce insoláciu a požiar v laboratórnych podmienkach a ich vplyv na fyzikálne vlastnosti travertínu

Zuzana Kompaníková<sup>1</sup>, Ján Vlčko<sup>1</sup>, Martin Brček<sup>1</sup> & Jana Michňová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra inžinierskej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; kompanikova@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; michnova@fns.uniba.sk

## AGEOS Laboratory simulation of temperature changes by insolation and fire and their influence on physical properties of travertines

**Abstract:** The influence of insolation and fire represents important factor for study of historical object destruction. The results have shown that temperature changes by insolation (60°C) and fire (200, 400, 600, and 800°C) significantly contributed to the change of physical properties of Slovak travertine from Spišské Podhradie and Ludrová. Research was oriented not only on a visual change of rocks (colour change, brightness and surface roughness), but also on the quantitative and qualitative analyses of mineral composition, connected with structural changes as well as study of selected physical properties. The micro-petrographic study indicated that increasing of temperature was followed by expand of fractures as reflected even change of true and specific bulk density. Significant increase of microcracks was determined at 600°C by optical microscopy. The macroscopic observation of microcracks was visible at 800°C subsequently followed by destruction of samples. By spectrophotometry was visible colour change by increasing of temperature. The brightness of travertine samples was decreasing till 600°C, but after 600°C it became markedly increasing. With increasing of temperature travertine surface samples had also change from a few hundred nanometres to several microns. The investigation of thermal decay by insolation and fire may lead to an improved assessment of natural building stones that have been used as building and decorative stone on ancient monument.

**Keywords:** insolation, fire, temperature change, physical properties, travertine

### 1. ÚVOD

Medzi prvé práce o vplyve teploty na horniny sa zaraďuje spis Peri lithón (O nerastoch) od Theofrastosa z Eresu (378–288 pred n.l.). V ňom sú opísané základy mineralogického systému na základe farby, hustoty, tvrdosti a tavitelnosti nerastov. Od tej doby využívanie poznatkov o vplyve teplotných zmien na rôzne vlastnosti látok významne pokročilo. Už koncom 19. storočia započal výskum v oblasti teplotného porušenia slnečným žiarením, kedy bola zaznamenávaná teplota na povrchu horniny a skúmal sa jej vplyv na vonkajšiu a vnútornú časť horninového bloku. Výsledkom pôsobenia teploty boli štruktúrne zmeny sprevádzané rozpadom horniny (Shaler, 1869). Postupom času sa výskum sústredil nielen na zaznamenávanie teploty, ale aj na faktory súvisiace s rýchlosťou stúpania teploty v hornine (Cooper & Simmons, 1977; Siegesmund et al., 2000<sup>a</sup>, 2000<sup>b</sup>; Salieri et al., 2005; Brček et al., 2011; Kompaníková et al., 2011), kryštalografickou orientáciou zŕn (Johnson & Parsons, 1944; Luque et al., 2010) a percentuálnym obsahom jednotlivých minerálnych zŕn, ako je napr. obsah kremeňa (de Castro Lima & Paraguassú, 2004) a i.

Pri vyšších teplotách (napr. požiaroch) sa za najdôležitejší faktor ovplyvňujúci horniny považujú podmienky ohrevu. Spomedzi nich možno uviesť parametre ako najvyššia dosiahnutá teplota, rýchlosť stúpania teploty, teplotná distribúcia cez horninu (z jednej alebo zo všetkých strán) a časové obdobie, po-

čas ktorého je hornina vystavená teplote (Galán, 1991; Winkler, 1997). Čas, za ktorý sa dosiahne konečná teplota je kľúčový na stanovenie „teplotného šoku“ horninového materiálu. Náhle, extrémne vysoké teploty môžu spôsobiť katastrofálne škody na horninovom materiáli z dôvodu priameho vystavenia horniny teplote, čo znamená, že hornina nemá možnosť sa prispôsobiť teplotnému šoku (Goudie et al., 1992) a nastávajú v nej zmeny.

Štúdiom vplyvu teplotných zmien simulujúcich insoláciu a požiar na fyzikálne vlastnosti, ako aj na chemické procesy degradácie travertínu sú hlavným cieľom príspevku.

### 2. CHARAKTERISTIKA SKÚMANÝCH LOKALÍT

Na výskum boli vybrané travertíny z dvoch lokalít, zo Spišského Podhradia a Ludrovej.

Travertíny zo Spišského Podhradia predstavujú najrozsiahlejší travertínový komplex na Slovensku. Travertínové kopy vznikli na miestach dlhodobého usadzovania výverov minerálnych vôd na zlomových líniah flyšového podložia Hornádskej kotliny. Travertín zo Spišského Podhradia má hypidiomorfnú štruktúru, pórovitú a usmernú textúru. Dutiny a póry majú nepravidelný tvar. V týchto horninách si možno všimnúť charakteristickú rovnobežnú pruhovanú stavbu pozdĺž dutín.

Rovnakou charakteristickou rovnobežnou pruhovanou stavbou sa vyznačujú aj travertíny z Ludrovej. V týchto travertínoch

možno pozorovať aj koncentrické usadeniny limonitu, čo sa prejavuje hnedastým zafarbením. Travertíny a penovce z Ludrovej sa nachádzajú v Liptovskej kotline. Majú vrstvitú štruktúru a poskytujú kvalitný hrubokvádrovitý stavebno-dekoračný materiál. Travertín z tejto lokality sa využíva ako lomový kameň alebo ako hrubo opracované kamenárske výroby na zhotovovanie kamenných prvkov, ďalej na výrobu dekoračného kameňa pre obklady, dlažbu, výrobu kamenných dosiek a vnútorného vybavenia budov (Holzer et al., 2008).

### 3. POUŽITÉ METÓDY

Výskum bol realizovaný na skúšobných telieskach v tvare valčekov o rozmeroch 50 x 34 mm, časť teliesok bola pripravená paralelne a časť kolmo na smer vrstvitosti. Z celkového množstva 58 vzoriek bolo 30 vzoriek travertínu z lokality Spišské Podhradie a 28 vzoriek travertínu z lokality Ludrová. Časť vzoriek bola použitá na vyhotovenie leštených výbrusov na minerálnu analýzu a časť vzoriek bola podrvená a spracovaná na röntgenovú difrakčnú práškovú analýzu.

Insolácia bola simulovaná v prístroji termodilatometer VLAPO 04 ako cyklus piatich ohrevov s rýchlosťou stúpania teploty  $0,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  z komorovej teploty (cca  $25^{\circ}\text{C}$ ) na konečnú teplotu  $60^{\circ}\text{C}$ . Po dosiahnutí konečnej teploty sa v komore prístroja udržiavali rovnaké teplotné podmienky ešte  $\frac{1}{2}$  hodinu. Požiar bol simulovaný v teplotnej komore CARBOLITE ako jednorázový ohrev s rýchlosťou stúpania teploty  $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  z komorovej teploty (cca  $25^{\circ}\text{C}$ ) na konečnú sledovanú teplotu 200, 400, 600 a  $800^{\circ}\text{C}$ . Po dosiahnutí konečnej teploty sa udržiavali rovnaké teplotné podmienky ešte 3 hodiny.

Pri výskume boli použité štandardné normové metodické postupy, ako aj experimentálne laboratórne práce, ktorých postup vo väčšine prípadov nie je stanovený v technických normách a aj ich použitie v oblasti inžinierskej geológie je nové, prípadne zriedkavo využívané.

Všetky experimentálne laboratórne práce realizované v rámci výskumu boli nedeštruktívne. Pred teplotnou, ako aj po teplotnej záťaži boli vzorky podrobené minerálnej a röntgenovej difrakčnej práškovej analýze na neorientovaných práškových preparátoch. Fotografické snímky boli zhotovené použitím farebnej CCD kamery a softvéru pre optický polarizačný mikroskop Leica DM2500 P. RTG difrakčná prášková analýza bola vykonaná na prístroji BRUKER D8 Advance. Rtg difrakčné záznamy boli vyhodnotené v programe DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA s grafickým užívateľským rozhraním. Na charakterizovanie zmien v minerálnom zložení hornín vplyvom teplotnej záťaže bola použitá kvantitatívna Rietveldova analýza, vykonaná pomocou programu DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPAS. Program spresňuje štruktúrne parametre minerálov v Rtg zázname so štandardizovanými štruktúrnymi parametrami a následne prepočítava ich percentuálne zastúpenie. Ako vnútorný štandard na prepočet percentuálneho zastúpenia minerálnych zložiek bol použitý 25 % obsah korundu pridaného do práškového preparátu.

Spektrofotometria stanovená prostredníctvom spektrofotometra Minolta CM 700d bola jedna z prvých metód použitých pred vystavením horniny teplotným zmenám. Pri zisťovaní

farby horninového materiálu na základe kolometrického systému CIELAB podľa STN EN ISO 11664-4 sme vychádzali z trichromatickej sústavy XYZ, ktorá definuje farby podobným spôsobom, ako sú vnímané ľudským okom. Ide o 3D priestor, ktorý je charakterizovaný troma navzájom kolmými osami  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Os  $L^*$  vyjadruje tzv. mernú svetlosť farby, koordináty  $a^*$ ,  $b^*$  definujú odtieň farby. Os  $a^*$  reprezentuje prechod od červenej ( $+a^*$ ) k zelenej ( $-a^*$ ), t.j. červeno-zelené odtiene, os  $b^*$  vyjadruje prechod od žltej ( $+b^*$ ) k modrej ( $-b^*$ ), t.j. žlto-modré odtiene. Numericky vyššie hodnoty parametrov  $a^*$ ,  $b^*$  vyjadrujú živšiu a intenzívnejšiu farbu, naopak, čím sú bližšie k nule, tým je farba nevýraznejšia. Po kalibrácii prístroja bola stanovená odchýlka farebného odtieňa  $\Delta E^*$  (Schanda, 2007) pomocou vzdialenosti dvoch bodov farebného priestoru CIELAB pred teplotnou záťažou ( $L_1^*a_1^*b_1^*$ ) a po teplotnej záťaži ( $L_2^*a_2^*b_2^*$ ). Namerané hodnoty sú vo vzájomnom vzťahu, ktorý definuje rovnica (1) Miera postrehu pre ľudské oko je  $\Delta E^* \geq 3$  (Tiano et al., 2006). Rozdiel farebnosti  $\Delta C^*$  bol stanovený podľa rovnice (2).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta C^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

Ďalšou z použitých metód bolo meranie zmeny povrchu profilu skúšobného telieska pomocou bezdotykového povrchového profilometru Traceit® (Innowep GmbH). Ide o prenosný prístroj slúžiaci na vyhotovenie vysoko presnej 3D-topografickej analýzy povrchu vzorky, pričom umožňuje kvantitatívne merať povrch s veľkou presnosťou bez porušenia povrchu. Pri skúške bol zosnímaný povrch vzorky pred teplotnou záťažou a následne rovnaká plocha bola zosnímaná po teplotnej záťaži.

Vyhodnotenie skúšky bezkontaktného profilometra sa zkladá na údajoch o výškových a priestorových nerovnostiach (drsnosti) povrchu vzorky. Určenie povrchovej drsnosti vychádza z parametra  $S_q$  – strednej kvadratickej hodnoty absolútnych výchyliek celej študovanej plochy (cca 5 x 5 cm). Parameter  $S_q$  sa stanovil podľa rovnice (3), kde  $x$  je úsečka profilu odčítaná na strednej čiare;  $y(x)$  funkcia opisujúca profil, absolútna odchýlka profilu od referenčnej čiary;  $A_D$  je skúmaná plocha.

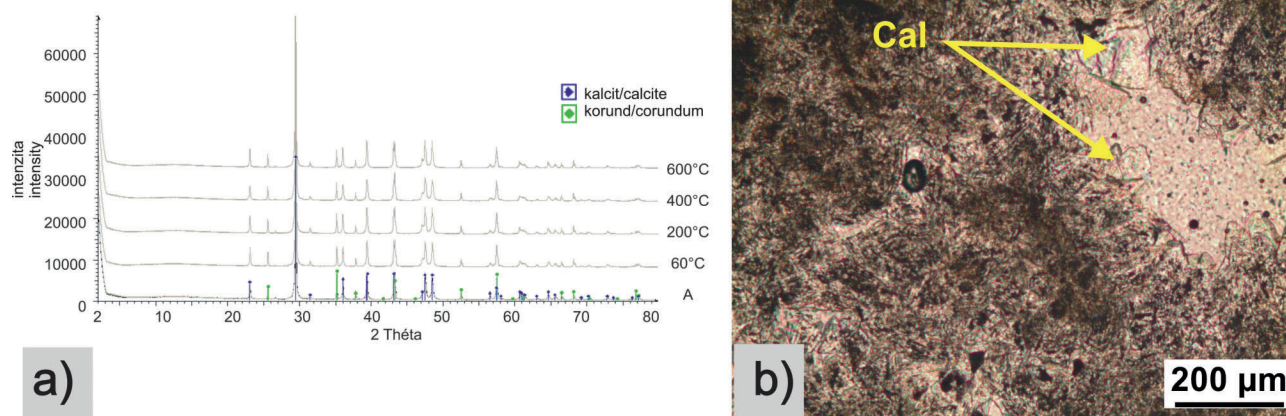
$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A_D} \iint_{A_D} z^2(x,y) dx dy} \quad (3)$$

Pre komplexné zhodnotenie vytypovaných parametrov drsnosti každého merania bol využitý kontúrový 2D obraz povrchu vzorky.

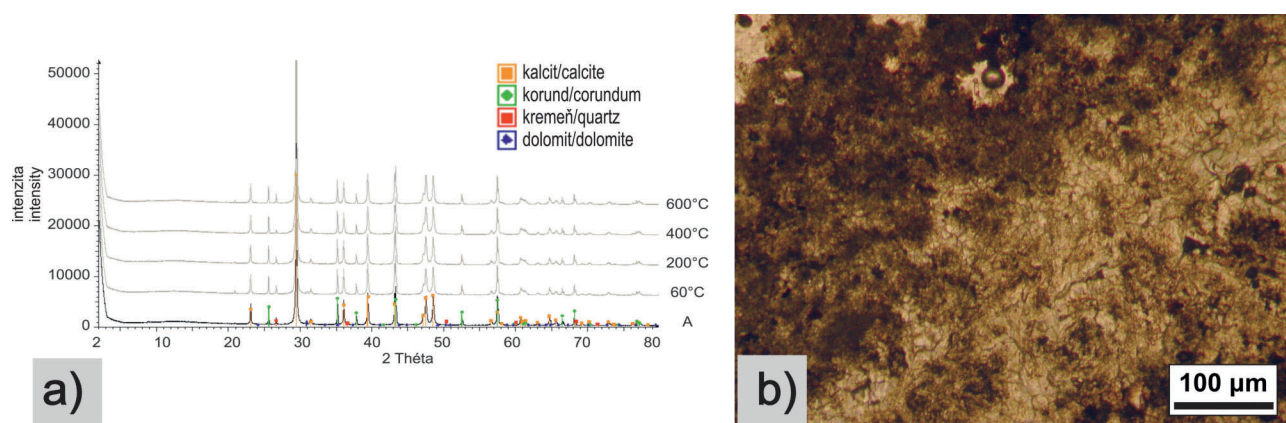
## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Minerálne zloženie

Mikropetrografické štúdium travertínu z lokality Spišské Podhradie poukazuje na jeho monominerálne zloženie pozostávajúce z kalcitu a stopového množstva kremeňa (Obr. 1a). Póry a dutiny v travertíne sú vyplnené zubovitými kryštálmi kalcitu



Obr. 1. Travertín zo Spišského Podhradia. a – rtg. práškový neorientovaný záznam so stúpajúcou teplotnou záťažou; A – „autentická“ vzorka v prirodzenom stave, t. j. nevystavená teplotnej záťaži; teplotná záťaž 60, 200, 400 a 600°C; b – mikroskopická fotografia v prirodzenom stave, Cal – kalcit.  
 Fig. 1. Travertine from Spišské Podhradie. a – X-ray diffraction non-orientable record with increasing thermal load; A – „authentic“ sample in natural conditions, i.e. not exhibit to thermal load; thermal load 60, 200, 400, and 600°C; b – microscopic photo in natural conditions, Cal – calcite.



Obr. 2. Travertín z Ludrovéj. a – rtg. práškový neorientovaný záznam so stúpajúcou teplotnou záťažou; A – „autentická“ vzorka v prirodzenom stave, t. j. nevystavená teplotnej záťaži; teplotná záťaž 60, 200, 400 a 600°C; b – mikroskopická fotografia v prirodzenom stave.  
 Fig. 2. Travertine from Ludrová. a – X-ray diffraction non-orientable record with increasing thermal load; A – „authentic“ sample in natural conditions, i.e. not exhibit to thermal load; thermal load 60, 200, 400, and 600°C; b – microscopic photo in natural conditions.

(Obr. 1b). Pri zvyšovaní teplotnej záťaže v travertínoch neboli pozorované výrazné minerálne zmeny spojené so vznikom alebo vymiznutím minerálov.

Mikropetrografické štúdium travertínu z lokality Ludrová poukazuje na zloženie z kalcitu, malého množstva dolomitu a stopového množstva kremeňa (Obr. 2a). Póry a dutiny sú vyplnené zubovitými kryštálmi kalcitu (Obr. 2b). Travertín obsahuje zvyšky mikroorganizmov a má šmuhovitú textúru. So zvyšujúcou sa teplotnou zmenou v travertíne zo Spišského Podhradia a Ludrovéj neboli pozorované výrazné zmeny. Pri zahriatí vzoriek na 400°C a viac možno pozorovať len zmenu v sfarbení, ktorá sa prejavuje vyčírením kalcitu. Vyčírenie kalcitu sa dá vysvetliť zbavovaním sa nečistôt v jeho zložení. Podobné vyčírenie v travertíne bolo zistené aj makroskopicky pomocou metódy spektrofotometrie (opísané nižšie).

Rietveldova analýza travertínu z lokality Spišské Podhradie preukázala výraznejšie zníženie obsahu kalcitu z 96,4 % na 91,4 % po teplotnej záťaži 400°C (Obr. 3a). Vo vzorkách tra-

vertínu z lokality Ludrová dochádza od teplotnej záťaže 200°C ku zníženiu kvantitatívneho zastúpenia dolomitu z 0,93 % na 0,12 % a jeho postupnému vymiznutiu zo vzorky, čo môže byť spojené s jeho oxidáciou a rozkladom. Po teplotnej záťaži 400°C sa znížilo množstvo kremeňa z 1,6 % na 1,4 % a pri teplotnej záťaži 600°C sa znova zvýšilo o 1,56 % (Obr. 3b). Okrem uvedených zmien až do teploty 600°C v travertínoch nenastali iné výraznejšie zmeny v minerálnom zložení.

Za najvýraznejšiu zmenu v travertíne vyvolanú vplyvom teplotnej záťaže možno považovať transformáciu  $\alpha$ -kremeňa na  $\beta$ -kremeň, ku ktorej podľa Ehlinga & Kohlera (2000) a Gómez-Herasa et al. (2006) dochádza pri teplotnej záťaži 573°C. Danú premenu sprevádza zvyšovanie objemu horninového materiálu, čo môže úzko súvisieť s výrazným zvýšením pórovitosti, ako aj nárastom mikropukliniek vo všetkých skúmaných vzorkách vystavených teplotnej záťaži 600°C. Z mikroštruktúrneho hľadiska, puklinky v travertínoch z oboch študovaných lokalít sú vzhľadom na ich textúru a štruktúru ťažko pozorovateľné.

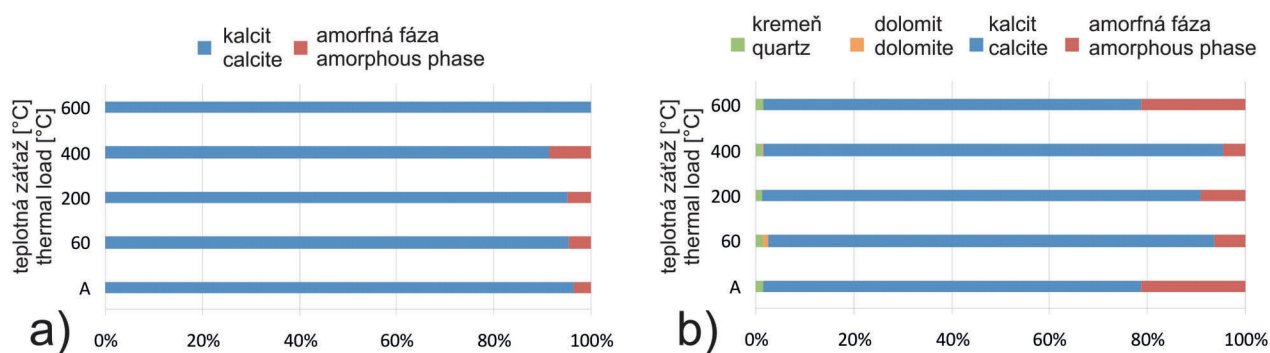
Tab. 1. Objemová a merná hmotnosť travertínu.

Tab. 1. Bulk and true specific density of travertine.

lokalita locality	Spišské Podhradie					Ludrová						
	fyzikálna vlastnosť physical property	teplotná záťaž [°C] thermal load [°C]	A	60	200	400	600	A	60	200	400	600
objemová hmotnosť bulk density of rock	( $\rho_b$ )	[kg/m <sup>3</sup> ]	2406	2387	2431	2426	2372	2462	2465	2475	2497	2354
merná hmotnosť true specific rock	( $\rho_t$ )	[kg/m <sup>3</sup> ]	2670	2664	2664	2664	2657	2690	2691	2678	2681	2627

„A“ – „autentická“ vzorka v prirodzenom stave, t. j. nevystavená teplotnej záťaži

„A“ – „authentic“ sample in natural condition, i.e. exhibited thermal load



Obr. 3. Percentuálne zastúpenie jednotlivých minerálov so zvyšujúcou sa teplotnou záťažou pre travertíny. a – zo Spišského Podhradia; b – z Ludrovej.

Fig. 3. Percentage representation of individual minerals with increasing of thermal load for travertine. a – from Spišské Podhradie; b – from Ludrová.



Obr. 4. Travertín zo Spišského Podhradia a Ludrovej po teplotnej záťaži 800°C.

Fig. 4. Travertine from Spišské Podhradie and Ludrová after thermal load 800°C.

Tab. 2. Prehľad priemerných hodnôt CIE L\*a\*b\*, zmeny farby ( $\Delta E^*$ ) a rozdielu farebnosti ( $\Delta C^*$ ).Tab. 2. Average values CIE L\*a\*b\*, color difference ( $\Delta E^*$ ) and chroma difference ( $\Delta C^*$ ).

lokality locality	teplotná záťaž [°C] thermal load [°C]	priemerné trichromatické hodnoty farebného priestoru CIELAB average trichromatic values of color space CIELAB								$\Delta E^*$	$\Delta C^*$	
		L*		a*		b*						
		pred before	po after	pred before	po after	pred before	po after					
Spišské Podhradie	60	91,06	88,32	-	1,02	1,15	+	7,28	6,48	-	3,146	0,824
	200	88,56	87,20	-	0,61	0,61	-	5,17	5,38	+	1,430	0,322
	400	88,87	81,79	-	0,97	1,42	+	6,53	6,45	-	7,153	1,035
	600	82,61	76,61	-	0,30	0,54	+	3,79	3,07	-	6,049	0,756
	800	86,60	90,73	+	1,94	0,91	-	8,59	5,69	-	5,153	3,078
Ludrová	60	71,05	71,62	+	2,29	2,22	-	10,72	10,49	-	0,769	0,430
	200	70,63	70,32	-	2,35	2,06	-	8,99	7,94	-	1,373	1,100
	400	72,23	62,08	-	1,89	1,55	-	8,25	5,02	-	10,697	3,253
	600	73,65	61,73	-	1,77	0,97	-	7,69	3,99	-	12,533	3,787
	800	74,13	93,62	+	1,71	-0,09	-	8,10	2,92	-	20,258	5,481

Makroskopicky možno pozorovať fyzikálne zmeny travertínov až pri teplotnej záťaži 800°C (Obr. 4), kde výrazné porušenie je spojené s kolapsom kalcitovej štruktúry. Porušenie je sprevádzané odlupovaním vrstiev v smere predurčených plôch, teda v smere vrstvovitosti.

#### 4.2. Objemová a merná hmotnosť

S cieľom lepšieho pochopenia procesov vedúcich k degradácii horniny vplyvom teploty boli zisťované aj niektoré doplňujúce fyzikálne vlastnosti hornín, akými sú napr. objemová hmotnosť a merná hmotnosť horniny.

Objemová a merná hmotnosť hornín bola stanovená, tak ako u všetkých skúšok, pred teplotnou záťažou a po nej (Tab. 1), pričom vo väčšine prípadov sa nameraná hodnota znižovala so zvyšujúcou sa teplotnou záťažou. Najväčší pokles objemovej (4,4 %) a mernej (2,3 %) hmotnosti dosahuje travertín z lokality Ludrová, a to pri teplotnej záťaži 600°C. V travertíne zo Spišského Podhradia pokles objemovej (1,4 %) a mernej (0,5 %) hmotnosti pre vzorky vystavené teplotnej záťaži 600°C je podstatne nižší.

#### 4.3. Farba

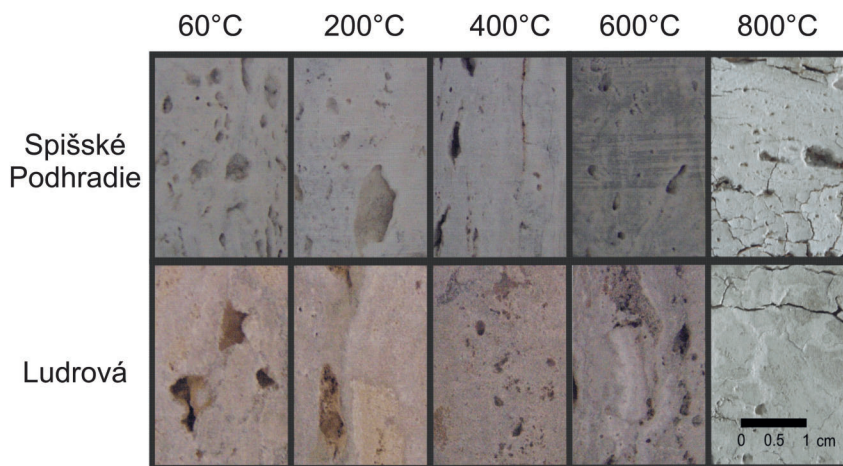
S fyzikálnou, ako aj minerálnou premenou horniny dochádza aj k zmene jej farby. Počas laboratórneho výskumu sa stano-

venie farby pomocou spektrofotometra ukázalo byť ako veľmi vhodná, rýchla a presná metóda na stanovenie stupňa reakcie horninového materiálu na zvyšujúcu sa teplotu. I keď samotné meranie farby nemôže poskytnúť dostatočnú identifikáciu vnútorných zmien v hornine, určité zafarbenie horniny umožňuje stanoviť približnú teplotnú záťaž, ktorej hornina bola vystavená.

Travertíny majú pomerne nízky, prípadne žiadny obsah železitých minerálov, čo znamená, že farebné zmeny voľným okom, najmä pri nižšej teplotnej záťaži 60 a 200°C nie sú takmer vôbec viditeľné (Obr. 5). Zmena farby, viditeľná aj voľným okom, je možná až od teplotnej záťaže 400°C.

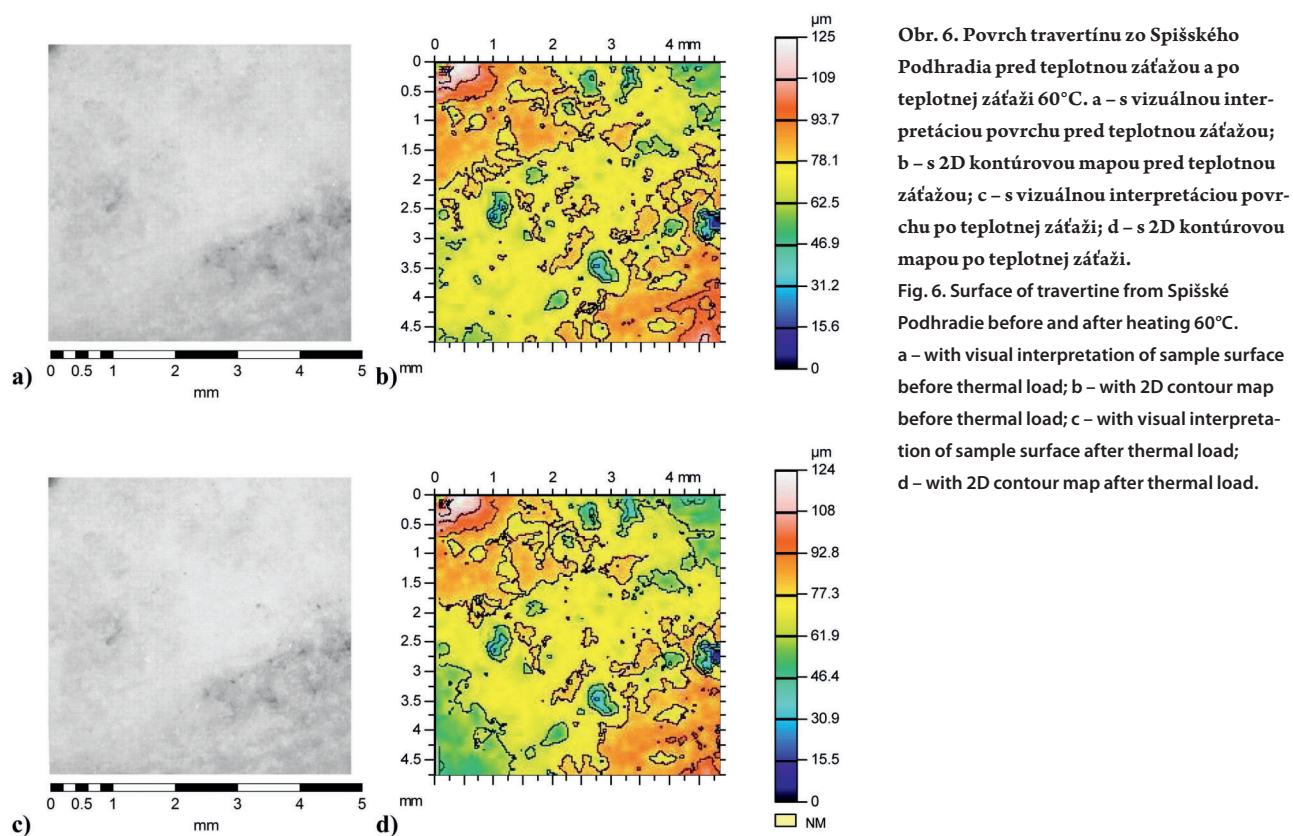
Mikroskopické a spektrofotometrické štúdium poukazuje na zmenu farby karbonátových klastrov už pri teplotnej záťaži 60°C. Z mikroskopického pozorovania vyplýva, že so zvyšujúcou sa teplotnou záťažou sa zvyšovala čírosť karbonátových hornín. Danú zmenu potvrdil aj parameter  $b^*$ , poukazujúci na farebný prechod farieb vo vzorkách od žltej k modrej. Parameter  $L^*$  charakterizujúci jasnosť farby potvrdzuje klesanie a stúpanie jasnosti vzoriek so zmenou teplotnej záťaže. Do teplotnej záťaže 600°C sa v travertínoch jas znižuje a pri teplotnej záťaži 800°C jas rapídne stúpa. V prípade svetlobielých travertínov zo Spišského Podhradia sa stúpanie jasnosti prejavilo zvýšením parametra  $L^*$  o 4,6 % a o 20,8 % v pôvodne tmavších žltých travertínoch z Ludrovej (Tab. 2).

Vyčísľovanie karbonátov môže byť spôsobené postupným zbavovaním sa organických nečistôt viazaných v hornine alebo



Obr. 5. Zmena farby travertínov so stúpajúcou teplotou 60, 200, 400, 600 a 800°C.

Fig. 5. Travertine change of color by increasing of temperature 60, 200, 400, 600, and 800°C.



Obr. 6. Povrch travertínu zo Spišského Podhradia pred teplotnou záťažou a po teplotnej záťaži 60°C. a – s vizuálnou interpretáciou povrchu pred teplotnou záťažou; b – s 2D kontúrovou mapou pred teplotnou záťažou; c – s vizuálnou interpretáciou povrchu po teplotnej záťaži; d – s 2D kontúrovou mapou po teplotnej záťaži.

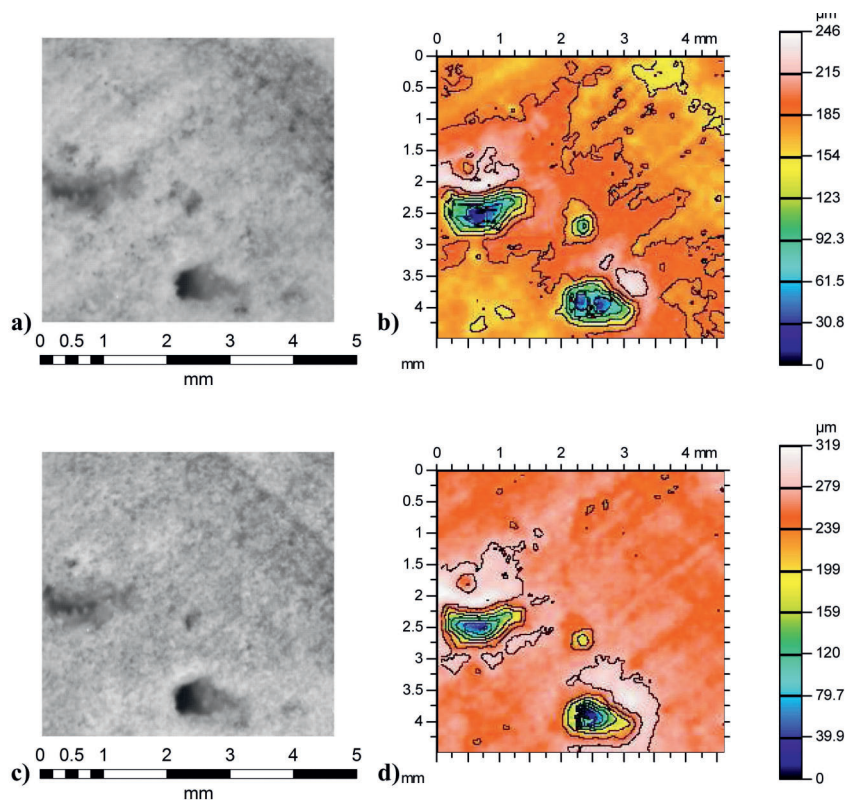
Fig. 6. Surface of travertine from Spišské Podhradie before and after heating 60°C. a – with visual interpretation of sample surface before thermal load; b – with 2D contour map before thermal load; c – with visual interpretation of sample surface after thermal load; d – with 2D contour map after thermal load.

uvolňovaním  $\text{CO}_2$  za vzniku  $\text{CaO}$  (proces podobný vypaľovaniu vápna).

#### 4.4. Povrchová drsnosť

Z vybraných parametrov, ktoré boli v rámci výskumu hodnotené na vzorkách travertínov pred a po teplotnej záťaži možno odvodit, že v rámci povrchových vlastností prírodného materiálu (morfológie) sa zmenil reliéf povrchu. Na reliéf povrchu mali vplyv vlastnosti horninového materiálu ako je napr. mikroštruktúra, fyzikálne zmeny spojené s odpadávaním jednotlivých minerálnych zŕn, rozširovanie a vznik nových puklín.

Zmeny v parametroch drsnosti závislé od veľkosti aplikovanej teplotnej záťaže v rámci dvoch typov travertínov nadobúdali podobný priebeh. Povrchové nerovnosti vzoriek travertínu zo Spišského Podhradia posudzované podľa parametra drsnosti  $S_q$  sa po vystavení 60°C jemne zdrsnujú. Dokazuje to percentuálne zvýšenie (z 10,7  $\mu\text{m}$  na 11,3  $\mu\text{m}$ , t.j. o 5,6 % – Obr. 6). Pri teplotnej záťaži 600°C je zdrsnenie povrchu percentuálne vyššie o 9,6 % (z 27,2  $\mu\text{m}$  na 29,8  $\mu\text{m}$  – Obr. 7). Podobný priebeh možno pozorovať v travertínoch z Ludrovej, avšak zdrsnenie je nižšie oproti travertínom zo Spišského Podhradia, a to o 0,7 pri 60°C (z 13,4  $\mu\text{m}$  na 13,5  $\mu\text{m}$ ) a 1,2 % pri 600°C (z 64,1  $\mu\text{m}$  na 64,9  $\mu\text{m}$ ). Z uvedeného vyplýva, že so zvyšujúcou teplotou



**Obr.7.** Povrch travertínu zo Spišského Podhradia pred teplotnou záťažou a po teplotnej záťaži 600°C. a – s vizuálnou interpretáciou povrchu pred teplotnou záťažou; b – s 2D kontúrovou mapou pred teplotnou záťažou; c – s vizuálnou interpretáciou povrchu po teplotnej záťaži; d – s 2D kontúrovou mapou po teplotnej záťaži.

**Fig. 7.** Surface of travertine from Spišské Podhradie before and after heating 600°C. a – with visual interpretation of sample surface before thermal load; b – with 2D contour map before thermal load; c – with visual interpretation of sample surface after thermal load; d – with 2D contour map after thermal load.

záťažou narastá aj percentuálny rozdiel v drsnosti, čo znamená vyššiu mieru nerovnosti na povrchu travertínov, ako aj hmotnostný úbytok.

## 5. ZÁVER

Z výskumu vyplýva, že teplotné zmeny simulujúce insoláciu (60°C) a požiar (200, 400, 600 a 800°C) sa výrazne podieľali na zmene fyzikálnych vlastností hornín. So zvyšovaním teplotnej záťaže dochádzalo ku zmenám farby a drsnosti. Mikropetrografické štúdium potvrdilo zvyšujúci sa počet puklín v dôsledku zvyšovania teplotnej záťaže, čo sa odrazilo aj na zmene objemovej hmotnosti travertínov z Ludrovej, menej v travertínoch zo Spišského Podhradia. Povrch travertínov sa zmenil z niekoľko stoviek nanometrov až na niekoľko mikrónov. Vznik mikropuklín do teplotnej záťaže 600°C však nebol natoľko výrazný, aby sa to prejavilo aj makroskopicky. Makroskopický prejav deštrukcie vzorky (Obr. 4) bol viditeľný až pri teplotnej záťaži 800°C. Výraznejšia zmena drsnosti materiálu sa prejavila aj ako zmena farby materiálu a s tým spojená zmena lesku na povrchu. Aj zmena objemovej a mernej hmotnosti sa výraznejšie prejavila až pri teplotnej záťaži 600°C.

Prehľad o zmene fyzikálnych vlastností v rámci degradácie travertínu vplyvom insolácie, či požiaru môže predstavovať vhodnú informáciu pri štúdiu podkladových materiálov pre návrh a vykonávanie rekonštrukčných prác na pamiatkových objektoch. Taktiež zhodnotenie jednotlivých vedeckých metódik a metód výskumu môže prispieť k hodnoteniu vplyvu teplotných zmien na horniny.

**Podakovanie:** Táto práca bola finančne podporená projektom APVV 0641-10, APVV 0330-10, APVV VVCE-0033-07 a GEOMATERIALES P2009/MAT-1629.

## Literatúra

- Brček M., Vlčko J., Kompaníková Z. & Greif V., 2011: Distribúcia teploty, jej režim a hĺbkový dosah v travertínovom masive podložia Spišského hradu. *Acta Geologica Slovaca*, 3, 2, 173-191.
- Cooper H.W. & Simmons G., 1977: The effect of cracks on the thermal expansion of rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 3, 404-412.
- de Castro Lima J.J. & Paraguassú A.B., 2004: Linear thermal expansion of granitic rocks: influence of apparent porosity, grain size and quartz content. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 63, 3, 215-220.
- Ehling A. & Kohler W., 2000: Fire damaged Natural Building Stones. Proc. 6th International Congress on Applied Mineralogy ICAM, 2, 975-978.
- Galán E., 1991: The influence of temperature changes on stone decay. In: Zezza F. (Eds): *Weathering and Air Pollution. First Course*. Community of Mediterranean Universities, University School of Monument Conservation, Mario Adda Editore, Bari, 119-129.
- Gómez-Heras M., Figueiredo C., Varas M., Mauricio A., Álvarez de Buergo M., Aires-Barros L. & Fort R., 2006: Digital image analysis contribution to the evaluation of the mechanical decay of granitic stones affected by fires. In: Kourkoulis S.K. (Ed.): *Fracture and failure of natural building stones*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 427-427.
- Goudie A.S., Allison R.J. & McLaren S.J., 1992: The relations between modulus of elasticity and temperature in the context of the experimental simulation of rock weathering by fire. *Earth Surface Processes and Landforms*, 17, 6, 605-615.
- Holzer R., Laho M., Wagner P. & Bednarik M., 2008: Inžinierskogeologický atlas

- hornín Slovenska. Štátny geologický ústav, ISBN 78-80-89343-29-4, 532 p.
- Johnson W.H. & Parsons W.H., 1944: Thermal expansion of concrete aggregate materials. *Journal of Research of the U.S. National Bureau of Standards*, 32, 101-126.
- Kompaniková Z., Durmeková T., Vlčko J., Brček M. & Gómez-Heras M., 2011: Pozorovanie zmien travertínov vyplývajúcich z teplotnej záťaže. *Acta Geologica Slovaca*, 3, 1, 83-94.
- Luque A., Cultrone G., Mosch S., Siegesmund S., Sebastian E. & Leiss B., 2010: Anisotropic behaviour of White Macael marble used in the Alhambra of Granada (Spain). The role of thermohydric expansion in stone durability. *Engineering Geology*, 115, 3-4, 209-216.
- Salieri P., Exadaktylos G., Massey S., Delgado Rodrigues J., Sneathlge R., Frisa Morandini A., 2005: Project McDUR - Effect of the weathering on stone materials: assesment of their mechanical durability. European Commission - DG RTD, H4.
- Schanda J., 2007: Colorimetry: understanding the CIE system. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, doi: 10.1002/9780470175637.ch3 ISBN 978-0-470-04904-4, 459 p.
- Shaler N.S., 1869: Notes on the concentric structure of granitic rocks. *Proceedings of the Boston Society of Natural History*, 12, 29-291.
- Siegesmund S., Ullemeyer K., Weiss T. & Tschegg E.K., 2000<sup>a</sup>: Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion. *International Journal of Earth Sciences*, 89, 1, 170-182.
- Siegesmund S., Weiss T. & Tschegg E.K., 2000<sup>b</sup>: Control of marble weathering by thermal expansion and rock fabrics. In: Fassinga V. (Eds): 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Vol. 1, Venice, Elsevier, Amsterdam, 205-213.
- Tiano P., Cantisani E., Sutherland I. & Paget J.M., 2006: Biomediated reinforcement of weathered calcareous stones. *Journal of Cultural Heritage*, 7, 1, 49-55.
- Winkler E.M., 1997: Stone in Architecture: Properties, Durability. Springer, Berlin, 313 p.
- STN EN ISO 11664-4: Kolorimetria: Časť 4: Farebný priestor CIE 1976 L\*a\*b\* (ISO 11664-4:2008), 2011.

**Summary:** Natural building stones are frequently used as constructive and decorative materials and their change of properties are improper behavior generated by increasing of temperature. The insolation and fire is process which influenced optical and physical properties of stones and can caused their completely damage.

Insolation weathering is thermal stress weathering results from expansion or contraction of rock caused by temperature changes. In an attempt to create a known form of insolation conditions were travertine samples from Spišské Podhradie and Ludrová exposed to a regime of five heating cycles on a 24 hour daily basis for summer period with rates  $0,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . One cycle represents temperature stage from  $+25^{\circ}\text{C}$  to  $+60^{\circ}\text{C}$  and the purpose of this operating sequence allows detection of the thermal dilatation by simulating temperature changes comparable to those observed under natural conditions. Insolation conditions were carried by using a thermo-mechanical analysis equipment especially constructed for these purposes with heater/cooler chamber - termodilatometer VLAP 04.

In an attempt to create a known form of fire conditions, travertine samples were used for fire conditions. Temperature was controlled with a digital programmable temperature controller Carbolite® Eurotherm Type 3216. The samples were heated in laboratory oven at temperature stages from  $+25^{\circ}\text{C}$  to  $+200$ ,  $+400$ ,  $+600$ , and  $+800^{\circ}\text{C}$ . The rate of sample

heating was set at  $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and 3 h dwelling. After the heating procedure, the samples were cooled down at room temperature and were visually examined.

Before and after heating was studied petrographic examination of decorative stone by optical microscopy and X-ray diffraction. Petrographic examination has become a well-established method for determining the influence of temperature for decorative stone. The information gained from microscopic examination of rock samples helps to aid the decision how increasing of temperature change structure of rock. Thin sections were examined in plane-polarized or cross-polarized transmitted light using a microscope Leica DM2500 P to determine the composition of stone. X-ray powder diffraction by BRUKER D8 Advance was used in order to determine the qualitative and quantitative composition of minerals in decorative stone. From results we should see that main mineralogical and petrological changes associated to heat analyses were examined at  $600^{\circ}\text{C}$ , when more microcracks were discovered. Besides petrographic examination of studied stones before heating and after heating, basic identification properties of stone were determined – real and apparent density. The mineralogical change decreased real and apparent density at  $600^{\circ}\text{C}$ .

Mineralogical change caused by heating has connection with change of color. So before and after heating was measured color and color measurements were carried out with a spectrophotometer Minolta CM-700d. Data were collected as CIE L\*a\*b\* coordinates for the definition respectively of lightness (L\* – lightness/darkness; 0=Black; 100=White) based on the percent of light reflectance and chromaticity coordinates a\* being the red parameter (if the value is positive) and green parameter (if the value is negative) and b\* being the yellow parameter (if the value is positive) and blue parameter (if the value is negative). From this data was measured the total color difference E\* provided as a result of the formula (1) and the total chroma difference C\* that refers to the colorfulness provided as a result of the formula (2). Travertines didn't show evident color change by increasing of temperature (except  $800^{\circ}\text{C}$ ). Only with increasing of temperature to  $600^{\circ}\text{C}$ , the samples of travertine and marble seemed to become brightness.

After the measurement by spectrophotometer were the same samples used to measure the surface of sample. The topography of stones samples was measured over a wide range of  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  using optical surface structure analysis (Traceit®). Traceit is non-contact surface profilometer by virtue of which we did 2D-topography analysis. The optical roughness was measured on the top and bottom surfaces of the stone specimens before and after heating. In the research were measured roughness parameters  $S_q$  by formula (3). The result of roughness parameters and 2D topography analysis has shown that travertine from Spišské Podhradie and Ludrová become more rough with increasing of temperature.