

# Vplyv kryštalizácie síranu sodného na intergranulárnu deštrukciu thassoského mramoru

Peter Ružička<sup>1</sup>, Tatiana Durmeková<sup>2</sup>, Miroslav Hain<sup>3</sup>, Mária Čaplovičová<sup>4</sup>, Ľubomír Bágel<sup>5</sup>,  
Peter Bačík<sup>1</sup> & Marián Putiš<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; ruzicka@fns.uniba.sk

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

<sup>3</sup>Ústav merania, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava; umerhain@savba.sk

<sup>4</sup>Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; caplovicova@fns.uniba.sk

<sup>5</sup>Ústav stavebníctva a architektúry, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava; usarbage@savba.sk

## AGEOS Sodium sulphate crystallization influence on intergranular destruction of Thassos marble

**Abstract:** The paper deals with sodium sulphate crystallization in pore spaces of Thassos marble and presents the 3D visualization of intergranular fractures causing a deterioration of the specimen by the salt crystallization. Cylindrical marble specimen with diameter 20 mm and length 50 mm has been submitted to 15 cycles of the dipping in 14 % solution of mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) according to the STN EN 12370 standard methodical test. Using electron methods (polarization microscopy, SEM – Scanning electron microscopy, XRD – X-ray diffraction, EMPA – Electron-microprobe analysis) and by monitoring of selected physical parameters (changes in weight and changes in P-waves velocities), in first the mineral composition and microstructure of the marble have been characterized and consequently the effects induced by cyclic activity of sodium sulphate with the marble have been analysed. Mercury intrusion porosimetry (MIP) method has been used for specification of the porosity and detail pore structure. After realised 15 cycles of dipping in salt solution the presence of sodium sulphate in EDS spectrum of the marble has been documented. The sample weight has been reduced about 1.3 % and as well the speed of P-waves propagation has been reduced about 20 %. Before and after salt crystallization test the marble has been characterized using a computed microtomography (CMT), allowing to doing the image about intensity and localization of the created micro-fractures in 3D. It was identified that cyclic salt crystallization caused the decay of the marble predominantly along the dominant dolomite crystal boundaries. The hydration and dehydration reactions of the sodium sulphate and its phase transitions with cyclic changes of humidity and temperature are also discussed in the paper.

**Key words:** Thassos marble, salt crystallization, intergranular destruction, 3D visualization

### 1. ÚVOD

Pre využitie prírodných kameňov v stavebnej praxi sa vyžaduje hodnotenie kvalitatívnych parametrov trvanlivosti, ktoré spočíva v stanovení odolnosti hornín proti experimentálne simulovaným zvetrávacím procesom. Pre tento účel sa medzi inými odporúča normalizovaná laboratórna skúška posudzujúca trvanlivosť prírodného kameňa voči účinkom cyklickej kryštalizácie síranu sodného (STN EN 12370).

V článku sa zaoberáme hodnotením vplyvu účinkov kryštalizácie síranu sodného na mramor z gréckeho ostrova Thassos. Špecifická problematika posudzovania deštrukcie tohto mramoru v dôsledku kryštalizácie síranových solí bola zvolená z dôvodu stanovenia kvality importovanej dekoračnej suroviny, ktorá sa na Slovensku komerčne využíva v stavebnej praxi. Experimentálny výskum thassoského mramoru je okrem použitia normalizovanej metodiky (STN EN 12370) doplnený o vizualizáciu a analytickú detekciu deštrukčných procesov súvisiacich s transportom a následnou kryštalizáciou síranu sodného v mikroštruktúre mramoru. Zvolili sme kombináciu viacerých elektrónovo-optických metód v súčinnosti s monitorovaním zmien vybraných fyzikálnych vlastností.

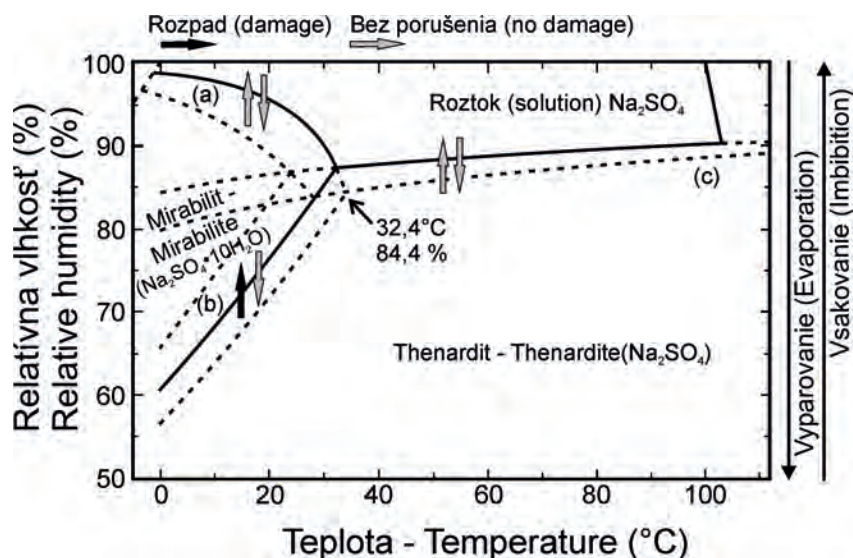
Okrem 2D plošného zobrazenia, ktoré poskytujú štandardné mikroskopické a elektrónovo-optické prístroje, 3D vizualizácia

umožňuje reálne priestorové zobrazenie intergranulárnych fraktúr vytvorených cyklickou kryštalizáciou solí. Poznanie priebehu transportného mechanizmu solí prispieva k objasneniu mikroštruktúrnej deštrukcie hornín.

Získané poznatky o priestorových prejavoch mikroštruktúrnej síranovej deštrukcie predstavujú v slovenskom výskume komparačné a inovačné riešenia štandardného laboratórneho testovania prírodných kameňov.

### 2. CHARAKTERISTIKA THASSOSKÉHO MRAMORU

Experimentálne skúmaný snehobiely, dolomitický, stredno- až hrubozrnný mramor sa ťaží v kameňolomoch severovýchodnej časti gréckeho ostrova Thassos. Z hľadiska geologickej stavby patrí ostrov Thassos k Rodopskému metamorfovanému komplexu, ktorý bol exhumovaný počas extenzie od stredného eocénu do stredného miocénu. Rodopský komplex tvoria prevažne mramory, ortoruly, svory, pararuly a amfibolity (Brun & Sokoutis, 2007). Thassoské mramory sú zložené z izometrických, chaoticky usporiadaných dolomitových zŕn. Jemnozrnný kalcit vystupuje v zložení mramorov ako vedľajší, niekedy až



Obr. 1. Fázový diagram systému Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Krivky vyznačené plnými čiarami predstavujú rovnovážny stav. Čiarkovane sú zobrazené metastabilné rovnováhy (Steiger & Asmussen, 2008). Šípky označujú rozpad (čierna šípka) alebo zmenu prechodu bez porušenia (sivé šípky) vzorky a vyjadrujú priebeh vyparovania resp. vsakovania (Angeli et al., 2007). Rovnovážne procesy: (a) rozpustnosť – kryštalizácia Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O; (b) hydratácia – dehydratácia; (c) rozpustnosť – kryštalizácia Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Linnow et al., 2006).

Fig. 1. Phase diagram in the system of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Solid curves present stable equilibrium. Dashed curves present metastable equilibrium (Steiger & Asmussen, 2008). Arrows indicate damage (black arrow) or no damage (grey arrows) of sample and express process evaporation resp. imbibitions (Angeli et al., 2007). Equilibrium processes: (a) deliquescence – crystallization of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O; (b) hydration – dehydration; (c) deliquescence – crystallization of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Linnow et al., 2006).

akcesorický minerál. Fylosilikáty (muskovit, flogopit, chlorit) boli identifikované spolu s apatitom v thassoskom mramore ako akcesorické minerály (Capedri et al., 2004). Xeidakis & Samaras (1996) uvádzajú, že na základe rtg. difrakcie thassoský mramor obsahuje 88 % dolomitu a 12 % kalcitu, zároveň publikovali aj jeho fyzikálno-mechanické vlastnosti.

### 3. FÁZOVÉ VZŤAHY V SYSTÉME Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O A KRYŠTALIZAČNÉ TLAKY SOLÍ

Na testovanie odolnosti thassoského mramoru proti účinkom kryštalizácie soli sme použili biely prášok bezvodého síranu sodného, známy ako minerál thenardit (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ktorý kryštalizuje v rombovej sústave. Mirabilit (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O) je hydratovaná fáza síranu sodného (tzv. Glauberova soľ), kryštalizujúca v monoklinickej sústave.

Minerálne transformácie v systéme Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O sú zobrazené vo fázovom diagrame (Obr. 1), ktorý vyjadruje možnosť obojsmernej hydratačno-dehydratačnej reakcie (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O ↔ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O) medzi thenarditom a mirabilitom v závislosti od teploty a relatívnej vlhkosti. Fázový prechod spojený s objemovými zmenami počas hydratácie thenarditu a dehydratácie mirabilitu je experimentálne definovaný teplotou 32,4 °C pri relatívnej vlhkosti 84,4 %.

Objasnenie fázových vzťahov je kľúčové pre pochopenie deštruktívneho kryštalizačného mechanizmu. Fázové transformácie síranu sodného spojené s objemovými zmenami vyvoláva tlak pôsobiaci v otvorených póroch horniny (Price & Brimblecombe,

1994). Počas hydratácie thenarditu na mirabilit nastáva objemová expanzia dosahujúca hodnotu 313,67 % (Sperling & Cooke, 1980).

K objasneniu vplyvu kryštalizačných tlakov solí na prírodné kamene prispeli viacerí autori (Winkler & Wilhelm, 1970; Winkler & Singer, 1972; Sperling & Cooke, 1985). Teoretické hodnoty tlakov počas hydratácie thenarditu na mirabilit boli vypočítané v závislosti od rôznych hodnôt relatívnej vlhkosti a teploty (Tab. 1).

### 4. METODIKA VÝSKUMU

#### 4.1. Skúška kryštalizácie síranu sodného

Na skúšobnom teliesku thassoského mramoru (valček s priemerom 20 mm a dĺžkou 50 mm) bola realizovaná skúška odolnosti voči účinkom kryštalizácie síranu sodného. V STN EN 12370 je definovaný metodický postup skúšobného cyklu.

Mramorový valček sa po vysušení pri teplote 105 ± 5 °C do ustálenej hmotnosti ponoril do 14 % roztoku dekahydrátu síranu sodného (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O). Na každý skúšobný cyklus sa pripravil nový soľný roztok. Valček bol ponorený v roztoku 2 hodiny pri teplote 20 ± 0,5 °C tak, aby hladina v nádobe bola o 8 ± 2 mm nad horným okrajom valčeka. Po 2 hodinách sa valček vybral z roztoku a vysušil v sušičke s ventiláciou vzduchu. V začiatkovej fáze sušenia sa udržiavala relatívne vysoká vlhkosť (30 ± 5 min. pred vložení valčeka sa do studenej sušičky s postupným vyhrievaním vložila nádoba s vodou) a teplota 105 ± 5 °C narastala

Tab. 1. Vypočítané tlaky spôsobené hydratáciou thenarditu na mirabilit (Winkler & Wilhelm, 1970). Pôvodné hodnoty uvedené v atmosférach boli prepočítané na MPa.

Tab. 1. Calculated hydration pressures of thenardite transition on mirabilite (Winkler & Wilhelm, 1970). The original values in atmosphere were converted to MPa.

Relatívna vlhkosť (%) Relative humidity (%)	Hydratačné tlaky (MPa) pri rôznych teplotách Hydration pressures (MPa) at various temperatures			
	20°C	25°C	31°C	32,4°C
100	48,94	40,53	28,88	25,53
95	41,34	32,73	23,30	17,83
90	33,54	24,93	13,68	9,42
85	25,53	16,01	5,07	1,01
80	16,41	7,80	0	0
75	6,69	0	0	0

postupne počas 16 hod. Valček po sušení chladol pri izbovej teplote  $2 \pm 0,5$  hod., pred opätovným ponorením do roztoku síranu sodného. Mramorový valček bol vystavený 15 cyklom. Po skončení skúšky sa valček vybral zo sušičky a vložil na  $24 \pm 1$  hod. do vody pri teplote  $23 \pm 5$  °C. Vzorka sa po vysušení odvážila do ustálenej hmotnosti. Výsledkom skúšky je stanovenie rozdielu v hmotnosti pred a po skúške v percentách (strata hmotnosti). Hmotnosť vysušenej vzorky bola zisťovaná po každom ukončenom cykle.

#### 4.2. Nasiakavosť a rýchlosť šírenia ultrazvukových vln

Pred skúškou kryštalizácie síranu sodného bola stanovená hmotnostná nasiakavosť pri atmosférickom tlaku podľa STN EN 13755. Pred a po skúške kryštalizácie síranu sodného boli na vzorke monitorované zmeny v rýchlosti šírenia ultrazvukových vln a hmotnostné zmeny.

Nedeštruktívne merania rýchlosti pozdĺžnych ultrazvukových vln boli vykonané podľa normy STN EN 14579. Rýchlosť šírenia ultrazvukových vln bola meraná prístrojom MATEST s frekvenciou sond 55 kHz. Použila sa priama prechodová metóda s umiestnením vysielča a snímača v jednom smere na protilahlých plochách mramorového valčeka. Rýchlosť šírenia ultrazvukových impulzov sa merala pred skúškou kryštalizácie soli a opakované po 5, 10 a 15 cykloch.

Stanovenie fyzikálnych vlastností spolu so skúškou kryštalizácie soli sme realizovali v laboratóriu na Katedre inžinierskej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.

#### 4.3. Ortuťová porozimetria

Metóda ortuťovej porozimetrie (MIP – Mercury intrusion porosimetry) bola použitá na vzorke thassoského mramoru, ktorá nebola podrobená cyklickým kryštalizačným testom. Cieľom zvolenej metódy bolo charakterizovať základné a doplňujúce

parametre pórovej štruktúry thassoského mramoru – rozmery a objem pórov, ich rozdelenie v objeme vzorky (PSD – pore size distribution), špecifický povrch pórov aj objemovú a mernú hmotnosť.

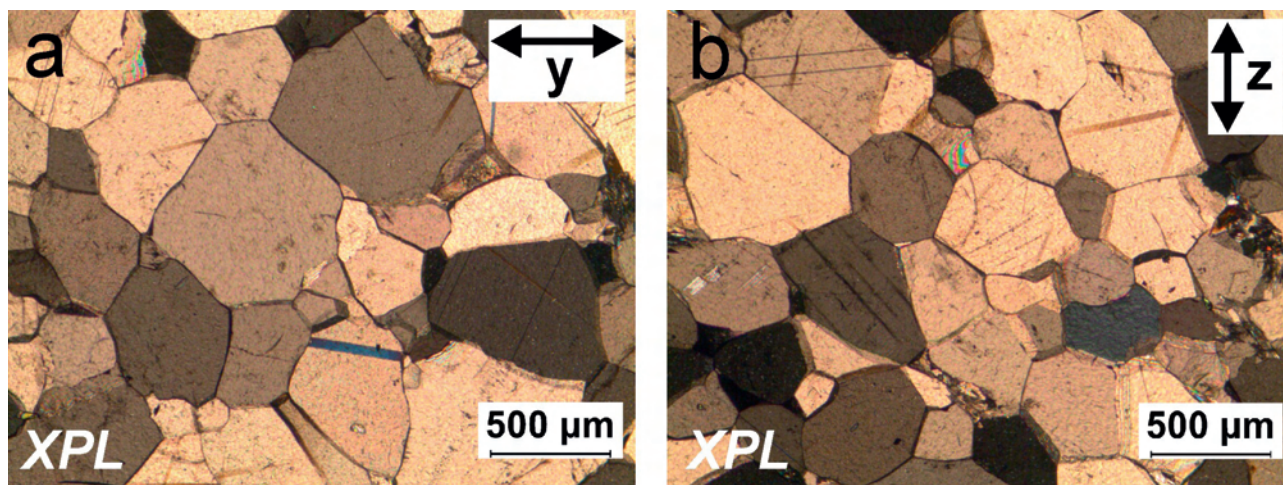
Pórovú štruktúru thassoského mramoru sme stanovili ortuťovým tlakovým porozimetrom Poremaster 60 GT, Quantachrome (USA). Rozsah merania veľkostí (polomeru) pórov bol od 1,8 nm do 0,3 mm pri tlaku cca 414 MPa potrebného na vtlačenie ortuti. Na analýzu sme použili úlomky vzoriek s veľkosťou cca 10 mm a s celkovou hmotnosťou cca 2 g.

#### 4.4. Prášková rtg. difrakčná analýza

Materiál z deštruovanej časti mramorového valčeka bol po kryštalizácii síranových solí použitý na kvantitatívnu práškovú rtg. difrakčnú analýzu. Práškový preparát bol pripravený ručným drvením a pulverizáciou. Prášková rtg. difrakčná analýza bola vykonaná na prístroji BRUKER D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave) v geometrii Bragg-Brentano s Cu antikatódou ( $\lambda = 1,5406$  Å), Ni K $\beta$  filterami a detektorom LynxEye, pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzít bol  $0,01^\circ 2\theta$  s časom 1 s/krok, meraný rozsah záznamu  $2-65^\circ 2\theta$ . Difrakčné záznamy boli spracované programom Diffraction EVA (Bruker, 2010<sup>a</sup>). Mriežkové parametre boli spresnené programom Diffraction TOPAS (Bruker, 2010<sup>b</sup>) na základe štruktúry mirabilitu (Levy & Lisensky, 1978) s použitím pseudo-Voightovej funkcie.

#### 4.5. Polarizačná a elektrónová mikroskopia

Mikroštruktúrne usporiadanie mramoru sme pozorovali na dvoch orientovaných leštených výbrusoch (rezy netestovaného valčeka vo vertikálnom a horizontálnom smere) v polarizačnom mikroskope Leica DM2500P.



Obr. 2. Mikroštruktúra thassoského mramoru v skrížených nikoloch (XPL): a) výbrus valčekom v horizontálnom smere (os y); b) výbrus valčekom vo vertikálnom smere (os z).

Fig. 2. Microstructure of the Thassos marble in X-polarized light (XPL): a) thin section of the cylindrical sample in horizontal direction (axis y); b) thin section of the cylindrical sample in vertical direction (axis z).

V riadkovacom elektrónovom mikroskope JEOL JXA 840A sme pozorovali deštruovaný úlomok z mramorového valčeka po skúške kryštalizácie soli. Cieľom pozorovania v sekundárnych elektrónoch bolo zistenie morfológických prejavov kryštalizácie síranu sodného na kryštálových plochách a v intergranulárnych mikroštruktúrnych priestoroch thassoského mramoru. EDS spektrá potvrdzujúce prítomnosť síranu sodného v zložení thassoského mramoru boli vyhotovené pri urýchľovacom napätí 15 keV s použitím korekcie ZAF.

#### 4.6. Elektrónová mikroanalýza

Leštené, uhlíkom naparené orientované výbrusy thassoského mramoru sme pozorovali na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Metódou spätne rozptýlených elektrónov (BSE) sme identifikovali minerálne zloženie, mikroštruktúru a fázovú distribúciu mramoru pred skúškou kryštalizácie soli.

#### 4.7. Rtg. počítačová mikrotomografia

Pre získanie reálneho priestorového zobrazenia vývoja intergranulárnych fraktúr v mikroštruktúre thassoského mramoru bol mramorový valček s vyznačenou orientáciou snímaný rtg. mikrotomografom pred a po skúške kryštalizácie síranu sodného s cieľom porovnania pôvodného a deštruovaného stavu. Na 3D vizualizáciu intergranulárnej dekohézie mramorového valčeka bol použitý rtg. mikrotomograf Nanotom 180 na Ústave merania Slovenskej Akadémie Vied v Bratislave.

Prístroj Nanotom 180 je vybavený zdrojom rtg. žiarenia s nanofokusáciou, maximálnym napätím 180 kV a výkonom 15 W. Detektor rtg. žiarenia má rozlíšenie 2300 x 2300 pixelov, pričom jeden pixel má rozmer 50 x 50 µm. Technické parametre prístroja umožňujú dosiahnuť voxelové rozlíšenie na úrovni 0,5 µm pri 3D rekonštrukcii obrazu veľmi malých (< 2 mm) objektov.

Maximálny pričný rozmer meraného objektu je limitovaný na 120 mm s výškou 150 mm. Rozlíšenie objektu pri týchto rozmeroch sa pohybuje na úrovni 50 µm.

Na definovanie orientácie pri CMT (computed microtomography) snímaní sa vyrezala kotúčovou pílou do mramorového valčeka pozdĺžna ryha. Valčeky vďaka svojej geometrii predstavujú vhodný tvar objektu pre optimalizáciu podmienok mikrotomografického merania, najmä pre konštantnosť efektívneho zorného poľa pri otáčaní objektu. Podmienky mikrotomografického merania boli nasledovné :

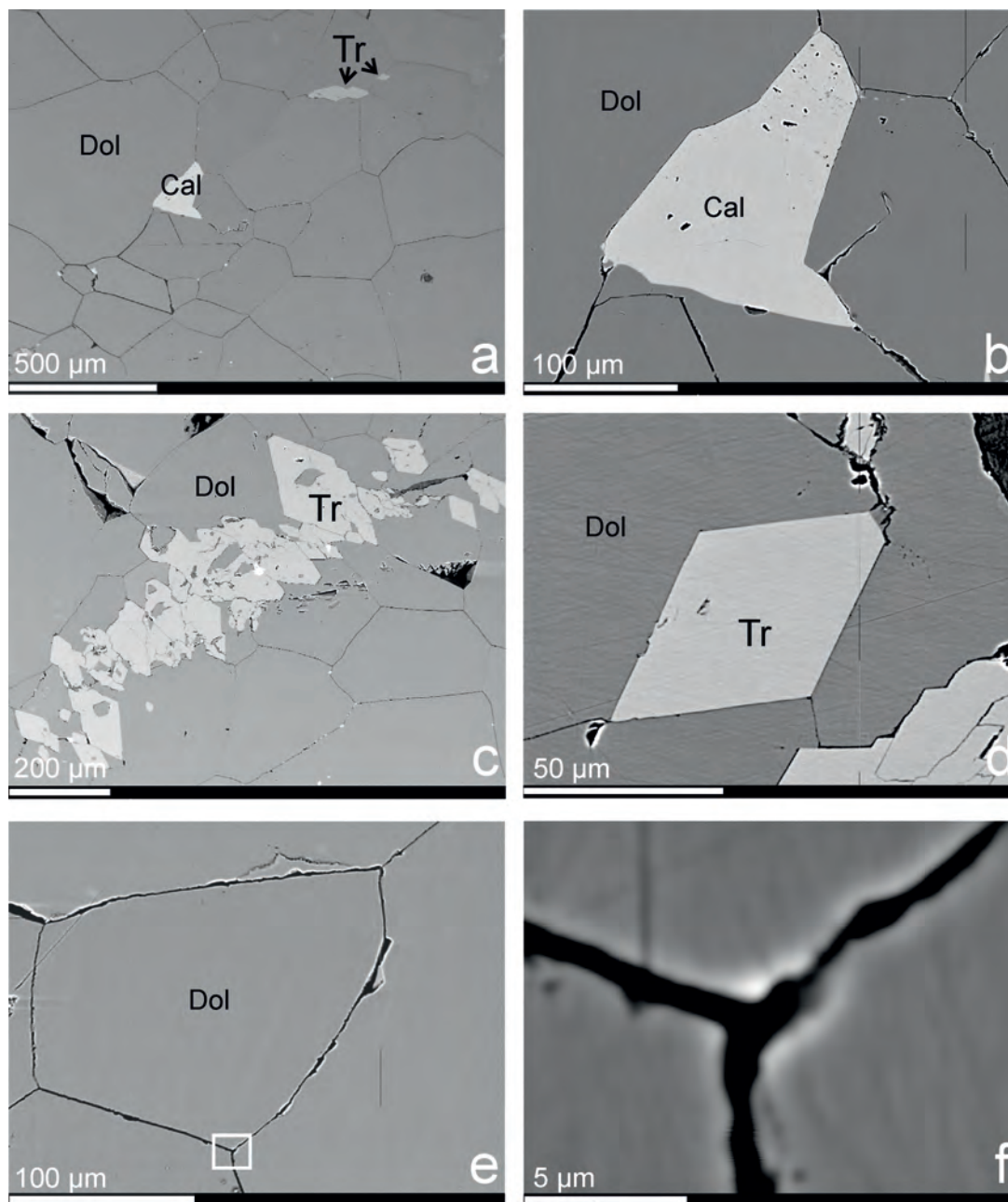
- ▶ urýchľovacie napätie 175 kV,
- ▶ prúd 70 mA,
- ▶ akumulčný čas detektora 750 ms,
- ▶ zväčšenie 2,125
- ▶ rozmer voxelov 23,5 mm,
- ▶ Cu antikatóda rtg. žiarenia.

Mikrotomografické meranie mramorového valčeka bolo rozdelené do dvoch fáz:

- 1) fáza snímania rtg. projekcií;
- 2) fáza počítačovej rekonštrukcie 3D obrazu.

V prvej fáze bolo pri postupnom otáčaní objektu o definovaný uhol 0°12' nasnímaných 1800 projekcií (tieňové obrazy vznikajúce absorpciou pri prechode kužela rozbiehavých rtg. lúčov objektom a ich následným dopadom na 2D detektor). Objekt sa počas snímania otočil okolo svojej osi o 360°.

Druhá fáza pozostávala z počítačovej rekonštrukcie (vizualizácie) 3D obrazu objektu zo súboru nameraných 2D projekcií. Na rekonštrukciu obrazu bola použitá matematická metóda filtrovaných spätných projekcií. Časovo náročné spracovanie sa uskutočnilo na ôsmych vysokovýkonných, vzájomne prepojených počítačoch. V grafickom softvéri VG StudioMAX 2.1 prebiehalo ďalšie spracovanie a vizualizácia objemových voxelových dát mikrotomografického merania.



Obr. 3. BSE obrázky mikroštruktúrneho usporiadania minerálov thassoského mramoru. V minerálnom zložení je zastúpený dolomit (Dol), kalcit (Cal) a tremolit (Tr). V mikroštruktúre thassoského mramoru dominuje dolomit s výrazným ohraničením zŕn (a-e) a detailom intersticiálnych priestorov pozdĺž hraníc zŕn (f).

Fig. 3. BSE pictures of the microstructural configuration of the Thassos marble minerals. The mineral composition is represented by dolomite (Dol), calcite (Cal), and tremolite (Tr). In the microstructure of the Thassos marble dolomite is dominant with grains boundary (a-e) and interstitial space detail along grains boundary (f).

## 5. VÝSLEDKY

### 5.1. Mikroštruktúra a minerálne zloženie thassoského mramoru

Mikroskopickým pozorovaním výbrusov nebola viditeľná usmernená orientácia minerálov v horizontálnom a vertikálnom smere (Obr. 2). Toto zistenie dokazuje skutočnosť, že počas

metamorfózy pri rekryštalizačnom procese nepôsobil orientovaný tlak, ktorý by vyvolal usmernenie, príp. deformáciu dolomitových kryštálov. Mikroštruktúra thassoského mramoru je granoblastická. Z hľadiska distribúcie kryštálov sa v mikrostavbe nepravidelne striedajú zrná rôznej veľkosti (hrubo- stredno- až jemnozrnné). Intergranulárne kontakty sú mikroskopicky dobre viditeľné, zvyrazňujú rovnovážny polygonálny vývoj dolomitových kryštálov (Obr. 2).

Tab. 2. Práškový rtg. difrakčný záznam mirabilitu.

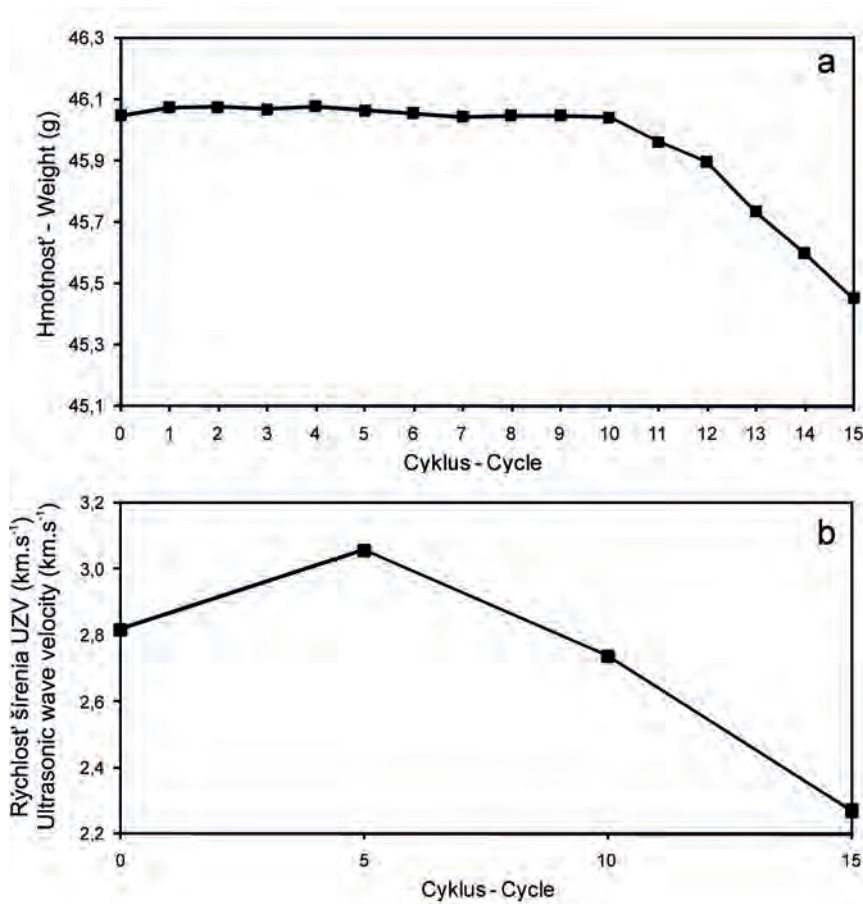
Tab. 2. Powder X-ray diffraction record of mirabilite.

$h$	$k$	$l$	$d_{\text{merané}}(\text{Å})$ $d_{\text{measured}}(\text{Å})$	$I$ (%)	$d_{\text{vypočítané}}(\text{Å})$ $d_{\text{calculated}}(\text{Å})$
0	1	1	7,580	6	7,582
-1	1	1	7,151	7	7,142
0	0	2	5,567	5	5,560
-2	1	1	5,329	6	5,339
0	2	0	5,193	5	5,182
-2	0	2	4,930	4	4,929
1	2	0	4,745	5	4,774
-3	1	1	3,9614	3	3,9577
-1	2	2	3,8555	3	3,8530
0	2	2	3,7898	3	3,7908
-1	3	1	3,2667	3	3,2602
-4	0	2	3,1175	12	3,1144
-4	1	1	3,0752	2	3,0732
-2	0	4	2,8507	100	2,8810
0	0	4	2,8029	11	2,7800
-4	1	3	2,7231	5	2,7206
-3	3	1	2,6931	5	2,6887
0	4	0	2,5967	4	2,5910
-1	3	3	2,5837	4	2,5827
2	3	2	2,49573	3	2,49663
1	1	4	2,46856	3	2,47628
0	2	4	2,44507	3	2,44971
1	3	3	2,37827	3	2,38016
-5	2	2	2,28944	2	2,28684
1	2	4	2,27942	2	2,28808
-1	3	4	2,22350	2	2,22447
-3	4	2	2,16064	2	2,15938
-6	0	2	2,14268	2	2,14111
-4	0	5	2,13303	2	2,13337
2	4	2	2,10616	2	2,10536
-4	1	5	2,08942	2	2,08956
0	5	1	2,04180	2	2,03766
-6	1	3	2,03794	2	2,03584

Tab. 3. Kvantitatívne parametre monitorovaných vlastností thassoského mramoru pred skúškou a po 15 cykloch testovania v roztoku síranu sodného. Skratka UZV vyjadruje rýchlosť šírenia ultrazvukových vln.

Tab. 3. Quantitative parameters of monitored properties of the Thassos marble before experiment and after 15 cycles of testing in sodium sulfate solution. Abbreviation UZV means ultrasonic wave velocity.

Hmotnostná nasiakavosť (%) Water absorption (%)	Stav pred skúškou Before experiment		Stav po skúške After experiment	
	Hmotnosť (g) Weight (g)	Rýchlosť UZV (km.s <sup>-1</sup> ) Ultrasonic wave velocity (km.s <sup>-1</sup> )	Hmotnosť (g) Weight (g)	Rýchlosť UZV (km.s <sup>-1</sup> ) Ultrasonic wave velocity (km.s <sup>-1</sup> )
0,45	46,049	2,82	45,451	2,27



Obr. 4. Vyjadrenie monitorovaných zmien vlastností thassoského mramoru počas cyklickej skúšky kryštalizácie síranu sodného: a) hmotnostné zmeny; b) zmeny v šírení UZV.

Fig. 4. Changes in monitored properties of Thassos marble during cyclic crystallization sodium sulfate test: a) changes in weight; b) changes in ultrasonic wave velocities.

Mikroskopicky a elektrónovou mikroanalýzou bola v pozorovaných vzorkách identifikovaná základná metamorfická minerálna asociácia pozostávajúca z dolomitu ± kalcitu + tremolitu (Obr. 3). Prítomnosť tremolitu je významným indikátorom p-T podmienok amfibolitovej fácie regionálnej metamorfózy thassoského mramoru.

Mirabilit sme identifikovali práškovou röntgenovou difrakčnou analýzou (Tab. 2). Vo vzorke po skúške kryštalizácie síranu sodného bola jeho identifikácia zložitá, pretože objemovo tvoril cca 5 % pri dominantnom zastúpení dolomitu, minoritne kalcitu a tremolitu. Prítomnosť mirabilitu bola potvrdená aj Rietveldovým spresňovaním mriežkových parametrov:  $a = 11.644(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.387(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.884(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.81(1)^\circ$ ,  $V = 1483.6(1) \text{ \AA}^3$ , ktoré sa zhodujú s publikovanými údajmi

mirabilitu:  $a = 11.512 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.370 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.847 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.789^\circ$ ,  $V = 1460.34 \text{ \AA}^3$  (Levy & Lisensky, 1978).

## 5.2. Nasiakavosť, hmotnostné zmeny a zmeny v rýchlosti šírenia ultrazvukových vln

Nasiakavosť thassoského mramoru (Tab. 3) je uvedená spolu s hodnotami hmotnosti a rýchlosti šírenia ultrazvukových vln (UZV) pred skúškou a po 15 cykloch máčania vzorky v 14 % roztoku síranu sodného. Zmena hmotnosti po každom cykle je vyjadrená na Obr. 4a. V závere skúšky kryštalizácie síranových solí sa hmotnosť znížila o 1,3 %. Výraznejšie ako zmena hmotnosti sa prejavil pokles v hodnotách šírenia UZV okolo 20 % (Obr. 4b).

Tab. 4. Parametre pórovej štruktúry thassoského mramoru.

Tab. 4. Pore structure parameters of the Thassos marble.

Parameter pórovej štruktúry Pore structure parameter	Hodnota Value
Špecifický povrch pórov/Specific surface area ( $\bar{S}_{Pp}$ )	0,2874 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Objem mikropórov/Volume of micropores ( $V_{MP}$ )	3,30 mm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
Celkový objem pórov/Total pore volume ( $V_{TP}$ )	9,10 mm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
Podiel makropórov/Macropore proportion ( $R > 5200$ nm)	36,26%
Medián polomeru mikropórov/Micropore radius median ( $M_{MP}$ )	184 nm
Medián polomeru všetkých pórov/Total pore radius median ( $M_{TP}$ )	10610 nm
Celková pórovitosť/Total porosity ( $P$ )	2,53 obj. %
Hydraulický polomer/Hydraulic radius ( $HR$ )	31,7 nm

Tab. 5. Rozdelenie veľkosti pórov (PSD) v thassoskom mramore.

Tab. 5. Pore size distribution (PSD) in the Thassos marble.

Polomer pórov (nm) Pore radius (nm)	Podiel pórov (obj. %) Pore volume (%)
<10	7,68
10–100	7,06
100–1000	10,91
10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>	23,96
10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>	26,04
>10 <sup>5</sup>	24,35

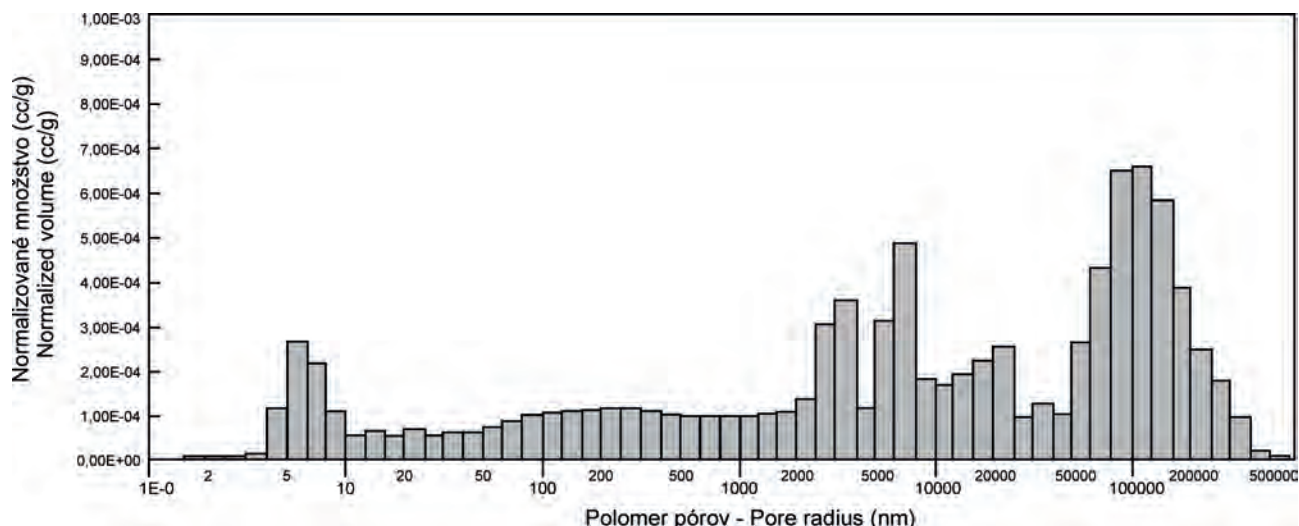
Tab. 6. Doplnujúce štruktúrne parametre MIP analýzy thassoského mramoru.

Tab. 6. Subsidiary structural parameters MIP analysis of the Thassos marble.

Doplnujúce parametre Subsidiary parameters	Hodnota Value
Objemová hmotnosť/Apparent density	2 780 kg.m <sup>-3</sup>
Merná hmotnosť/Real density	2 852 kg.m <sup>-3</sup>
Podiel priepustných pórov/Volume of permeable pores ( $F$ )	34,87 obj. %
Index kvality mikroštruktúry/Microstructure index quality ( $iQ$ )	0,82 x10 <sup>-12</sup> m.s <sup>-1</sup>
Koeficient priepustnosti/Permeability coefficient ( $K$ )	12 x10 <sup>-15</sup> m.s <sup>-1</sup>

Poznámka: hodnota  $R$  pre mikropóry sa pohybuje v rozsahu 1,8–5200 nm. Stĺpce zvýraznené sivou farbou vyjadrujú podiel pórov zodpovedných za priepustnosť (parameter  $F$ , Tab. 6) v oblasti  $R$  100–10<sup>4</sup> nm.





Obr. 5. Histogram distribúcie veľkosti pórov (PSD) thassoského mramoru.

Fig. 5. Pore size distribution (PSD) histogram of the Thassos marble.

Tab. 7. Kvantitatívna analýza EDS spektier s identifikovanými prvkami (Na, S, O) potvrdzujúcimi prítomnosť síranu sodného v thassoskom mramore.

Tab. 7. Quantitative analysis of EDS spectra with identified elements (Na, S, O) confirming the presence of sodium sulfate in the Thassos marble.

EDS spektrum EDS spectrum	Zloženie Composition (%)				
	Ca	Mg	Na	S	O
1	43,20	21,07	1,95	2,46	31,33
2	1,49	1,39	34,44	36,22	26,46
3			35,37	34,94	29,69

### 5.3. Pórovitosť thassoského mramoru

Ortuťová porozimetrická analýza thassoského mramoru poskytla okrem základných parametrov pórovej štruktúry (Tab. 4) a rozdelenia veľkosti pórov (Tab. 5, Obr. 5) aj ďalšie informácie potrebné k objektívnemu hodnoteniu charakteru pórovej štruktúry mramoru. Stanovili sme hodnoty objemovej a mernej hmotnosti spolu s parametrami vyjadrujúcimi transportné vlastnosti mramoru, ako je koeficient priepustnosti a index kvality mikroštruktúry (Tab. 6).

Štruktúrny parameter  $iQ$  sa vyjadruje v rovnakých jednotkách ( $m \cdot s^{-1}$ ) ako koeficient priepustnosti ( $K$ ) a môže byť použitý na hodnotenie pórovitých materiálov z hľadiska kvality ich mikroštruktúry. Hodnota parametra  $iQ$  (Tab. 6) sa vypočítala z údajov MIP.

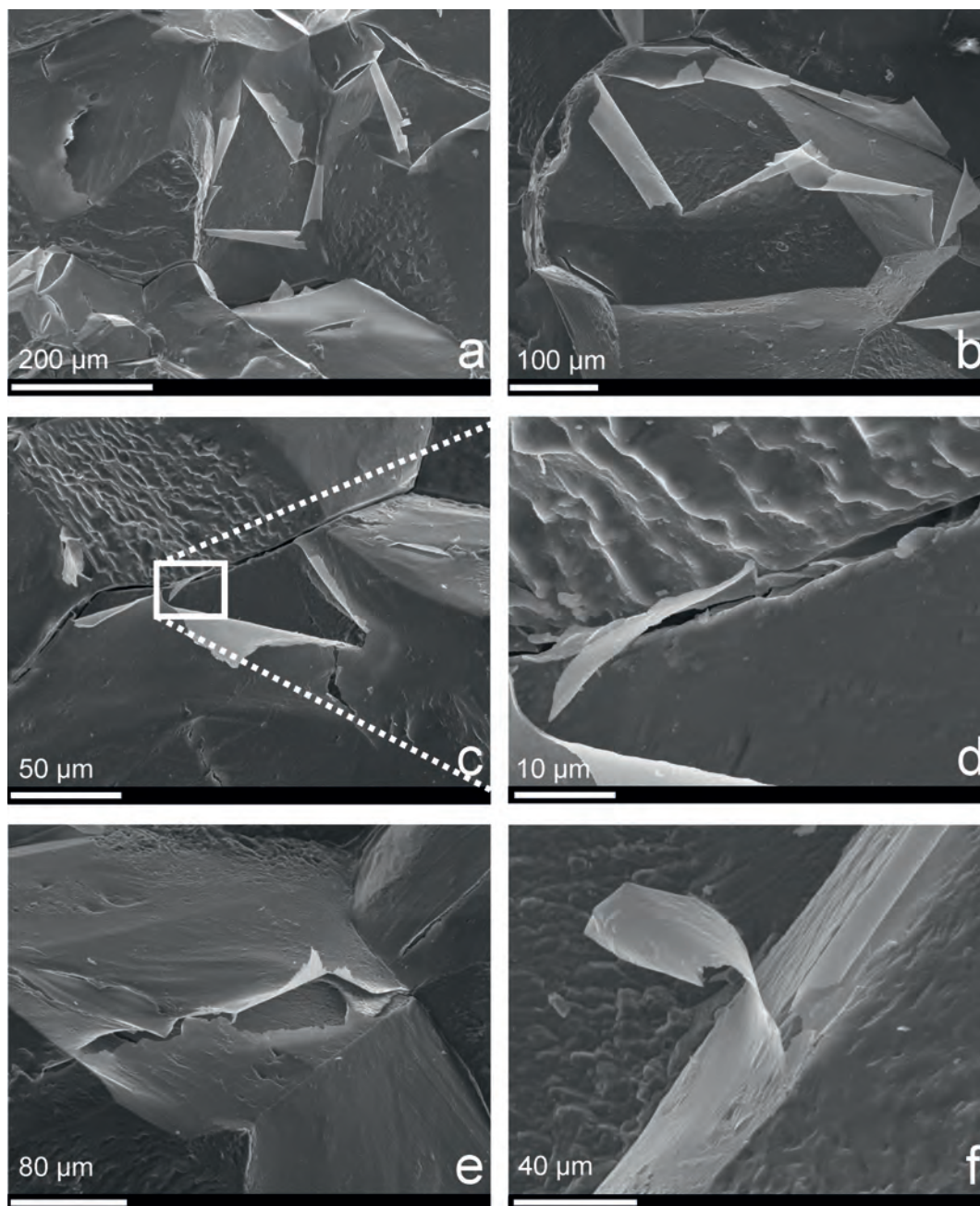
Hydraulický polomer ( $HR$ ) môže byť v špecifických prípadoch užitočnejší ako stredný polomer pórov (medián), pretože v sebe zahŕňa štruktúrne parametre  $\bar{S}Pp$  a  $V_{TP}$  (Tab. 4).

Na Obr. 5 je znázornený histogram rozdelenia veľkosti pórov (PSD – Pore size distribution), ktorý vyjadruje skutočnosť, že väčšina pórov (> 74 %) je sústredená do oblasti polomerov

$R > 1000$  nm. Tieto póry najviac prispievajú k transportu kvapalín a plynov cez pórový systém. Napriek tomu sú hodnoty priepustnosti pre vodu, vyjadrené koeficientmi  $iQ$  a  $K$ , relatívne veľmi nízke (Tab. 6).

### 5.4. Morfológické prejavy a EDS spektrá síranu sodného

V elektrónovom mikroskope sa vizuálne (Obr. 6) aj analyticky (Obr. 7; Tab. 7) potvrdila prítomnosť síranu sodného. Po ukončení 15 cyklov kryštalizácie mramorový valček vplyvom prirodzenej vzdušnej vlhkosti v prostredí postupne hydratoval a prebiehala jeho mechanická deštrukcia. Z odlomenej časti sme v elektrónovom mikroskope pozorovali solné krusty, ktoré sa deformovali postupným odlupovaním z povrchu dolomitových kryštálov (Obr. 6). Prejav odlupovania solných krúst je výsledkom hydratácie thenarditu spojenej so vznikom mirabilitu (Tab. 2). Hrúbka vykryštalizovanej solnej krusty pozorovaná v sekundárnych elektrónoch je vplyvom pôsobenia časovo a teplotne regulovaných cyklicky sa opakujúcich experimentálnych podmienok značne redukovaná. Síranová krusta rovnomerne pokrýva dolomitové kryštály. V intergranulárnych priestoroch



Obr. 6. Odlupovanie soľnej krusty na povrchu dolomitových kryštálov v mikroštruktúre thassoského mramoru (a-f).

Síran sodný čiastočne vyplňa intergranulárne priestory pozdĺž dolomitových kryštálov (c-d).

Fig. 6. Salt crust flaking of the dolomite crystal surfaces in microstructure of the Thassos marble (a-f). Sodium sulphate partially fills intergranular spaces along dolomite crystals (c-d).

zrín (Obr. 6c, d) je viditeľné čiastočné vyplnenie voľných priestorov vykryštalizovanou soľnou krusťou.

V EDS spektre maximálne hodnoty dosahuje uhlík, horčík a vápnik, ktoré spolu s kyslíkom potvrdzujú prítomnosť dolomitu  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ako dominantnej fázy v zložení mramoru (Obr. 7.1). Potlačené sú intenzity síry a sodíka, indikujúce minimálnu prítomnosť síranu sodného. Priamo odmerané EDS spektrum síranu sodného (Obr. 7.2) sa prejavuje výraznými intenzitami síry, sodíka a čiastočne aj kyslíka, na rozdiel od nízkych intenzít uhlíka, vápnika a horčíka. Zaznamenané je EDS

spektrum takmer čistého síranu sodného merané priamo zo soľnej krusty (Obr. 7.3). Prvkové analýzy, potvrdzujúce dolomitové zloženie thassoského mramoru a síranovej krusty, boli vyhotovené kvantitatívnou analýzou EDS spektier (Tab. 7).

##### 5.5. Priestorová vizualizácia intergranulárnych fraktúr v thassoskom mramore

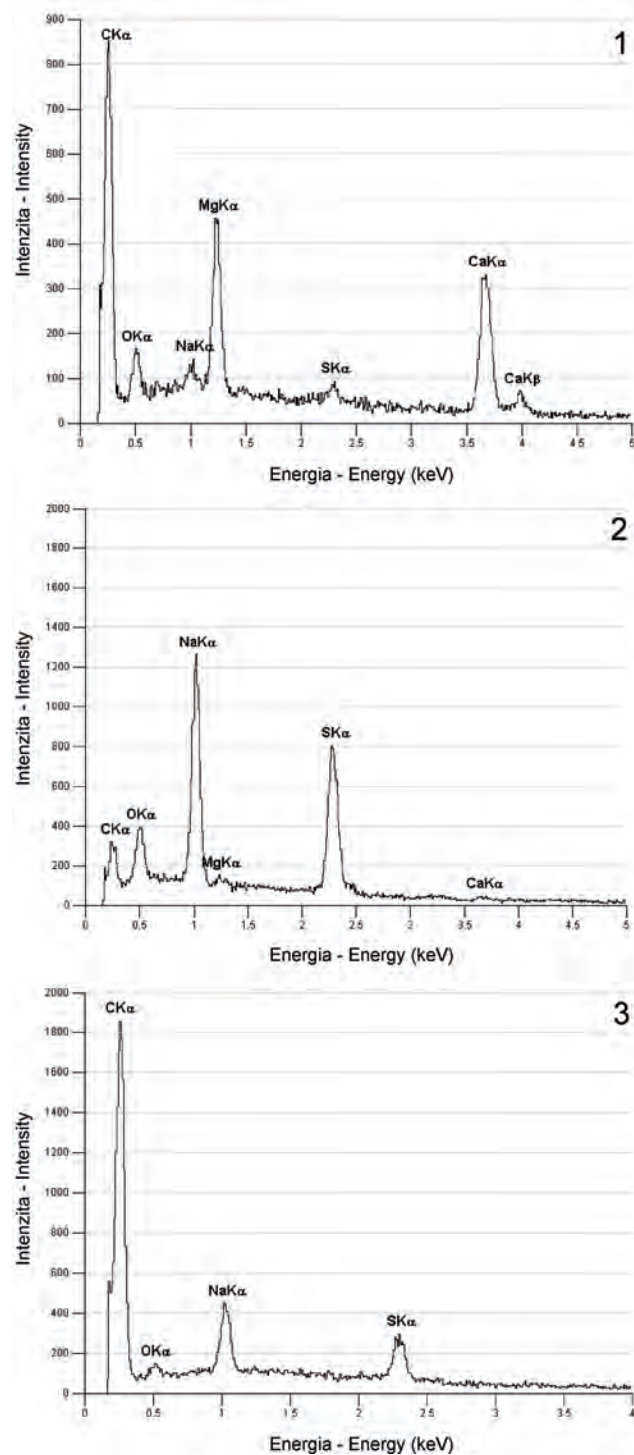
Zmeny stavu mramorového valčeka pred a po skúške kryštalizácie síranu sodného boli porovnávané sériou 2D rtg. snímok

vytvorených horizontálnych rezov v intervaloch 15–25–35–45 mm. Mramorový valček pred skúškou v roztoku síranu sodného bol homogénny, neobsahoval v CMT pozorovateľné mikrofraktúry (Obr. 8a). Po skúške kryštalizácie síranu sodného nastalo odlomenie časti valčeka, pričom väčšia odlomená časť bola CMT spracovaná (Obr. 8b). Chýbajúca časť valčeka je v Obr. 8b vyznačená čiarkovaným obrysom pôvodného tvaru. V 3D spracovaní je zvýraznené miesto prasknutia valčeka s naznačeným smerom šírenia hlavnej fraktúry, ktorá je priamym prejavom deštrukčných kryštalizačných účinkov síranu sodného. V detailnom CMT pozorovaní sme sa zamerali na 3D vizualizáciu povrchu odlomenej časti mramorového valčeka (Obr. 9). Prírodné vyvolané krehké štiepenie sa šíri pozdĺž hraníc jednotlivých zŕn, čo dokumentujú 3D detaily hornej časti odlomenej časti valčeka (Obr. 9b, c). V odlomenej časti je viditeľné zachovanie kryštalového ohraničenia jednotlivých dolomitových zŕn v súlade s kryštalografickou orientáciou. V detailnom 3D spracovaní je kryštalový povrch mramoru plošne neostrý (absencia rovných línií kryštalových plôch), skôr nadobúda plastický charakter (Obr. 9c). Táto skutočnosť môže mať dve príčiny: 1) prírodný jav CMT spracovania; 2) vytvorenie soľnej vrstvy obalujúcej plochy dolomitových kryštálov (podobne ako na Obr. 6). Pomocou 3D vizualizácie bol vytvorený detail reprezentatívnej mikropuklinovej siete (Obr. 10). Výber miesta s najvyšším zastúpením intergranulárnych kavít bol zvolený tesne pod povrchom odlomenej časti valčeka (Obr. 10a, b), čo dokumentuje pôsobenie agresívneho soľného roztoku vyvolávajúceho deštrukčné účinky. Na väčších puklinách boli stanovené veľkostné rozmery (Obr. 10c). Soľný roztok síranu sodného prostredníctvom osmotického transportného mechanizmu pôsobil z povrchu do vnútorných častí mramoru.

## 6. DISKUSIA

Kryštalizáciou síranu sodného z hľadiska deštrukčných účinkov na prírodné kamene sa zaoberali mnohí autori (Sperling & Cooke, 1985; Doehne, 1994; Rodriguez-Navarro et al., 2000; Linnow et al., 2006; Angeli et al., 2007; Rothert et al., 2007; Yavuz & Topal, 2007; Cardell et al., 2008; Steiger & Asmussen, 2008). Identifikácia diferencovanej pórovitosti hornín v riadkavacom elektrónovom mikroskope pomáha správne interpretovať výsledky získané pri testovaní odolnosti proti zvetrávaniu (Čabalová & Caňo, 1991). Durmeková et al. (2010) metódou optickej porozimetrie vzájomne porovnávali zmeny vizualizácie pórovej siete vplyvom mrazuvzdornosti a kryštalizácie síranu sodného na pieskovočoch, travertínoch a ryolitoch Slovenska. Weiss et al. (2002) skúmali možnosti využitia metódy merania šírenia ultrazvukových vĺn v mramoroch. Využitím ortufovej porozimetrie a rtg. mikrotomografie pre stanovenie mikroštruktúrnych parametrov stavebných kameňov sa zaoberali (Cnudde et al., 2004, 2009). Na problematiku 3D vizualizácie mikroštruktúrnych zmien slovenských a na Slovensko importovaných mramorov sú zamerané príspevky (Ružička et al., 2011<sup>a,b</sup>, 2012<sup>a,b</sup>).

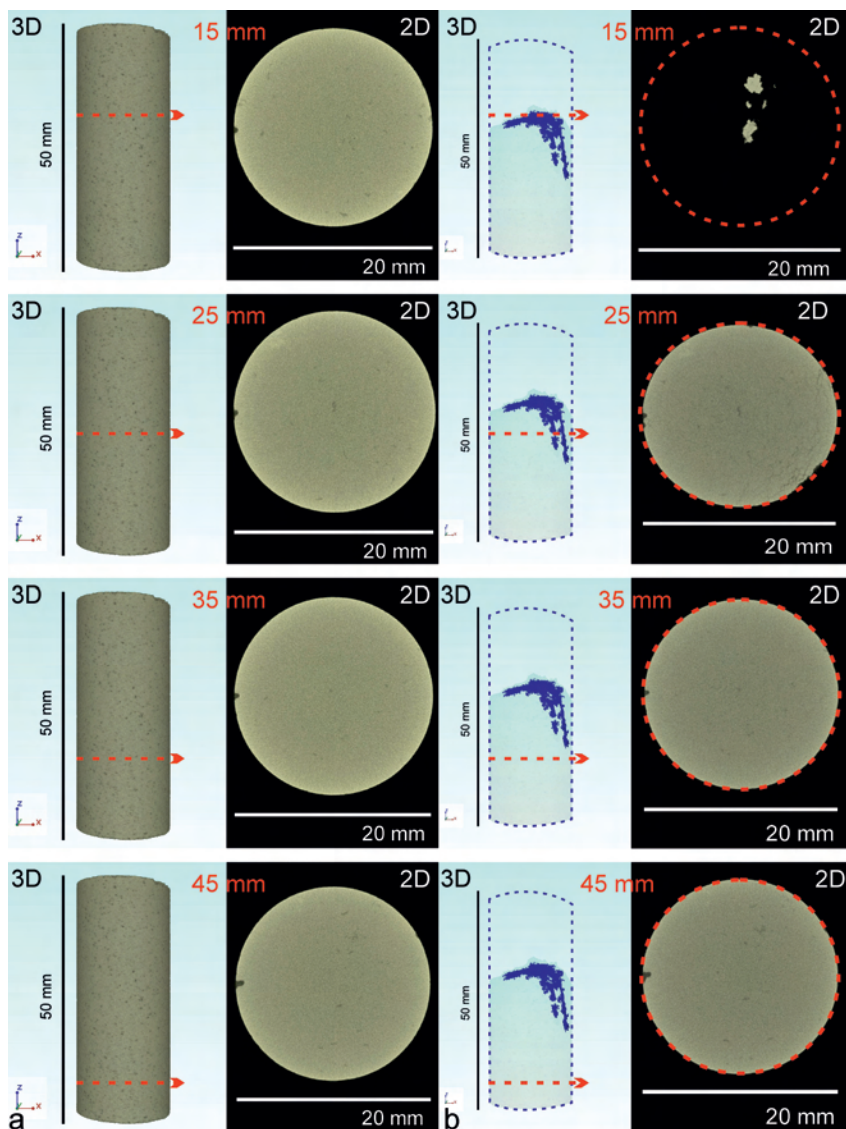
Cyklické testovanie vplyvu kryštalizácie síranu sodného na odolnosť mikroštruktúry thassoského mramoru prebiehalo v definovanom experimentálnom režime. Identifikovaný



Obr. 7. EDS spektrá dokumentujúce prítomnosť síranu sodného (Na, S, O) v zložení thassoského mramoru (Mg, Ca, C, O). Kvantitatívne analýzy EDS spektier sú uvedené v Tab. 7.

Fig. 7. EDS spectra documenting the presence of sodium sulphate (Na, S, O) in composition of the Thassos marble (Mg, Ca, C, O). Quantitative analyses of EDS spectra are presented in Tab. 7.

polygonálny granoblasticky heterogénny vývoj mikroštruktúry thassoského mramoru (Obr. 2) sa ukázal ako významný faktor urýchľujúci deštrukčný proces kryštalizácie solí. Veľkostná



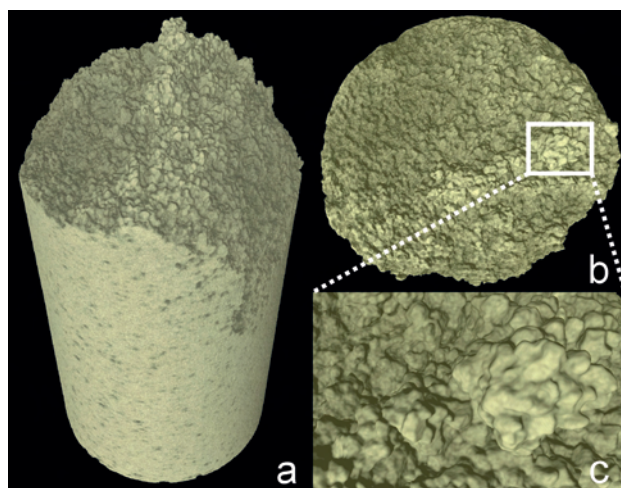
Obr. 8. Mikrotomografické zobrazenie thassoského mramoru v horizontálnych rezoch 15–25–35–45 mm: a) stav pred skúškou; b) stav po skúške kryštalizácie síranu sodného.

Fig. 8. Microtomography visualizations of Thassos marble in selected horizontal sections 15–25–35–45 mm: a) state before the test; b) state after the sodium sulfate crystallization test.



Obr. 9. Priestorová vizualizácia povrchu odlomenej časti mramorového valčeka: a) celkový pohľad; b) pohľad zhora; c) detail kryštalického povrchu.

Fig. 9. Space visualization of the surface of the marble cylinder: a) general view; b) top view; c) detail of the surface.

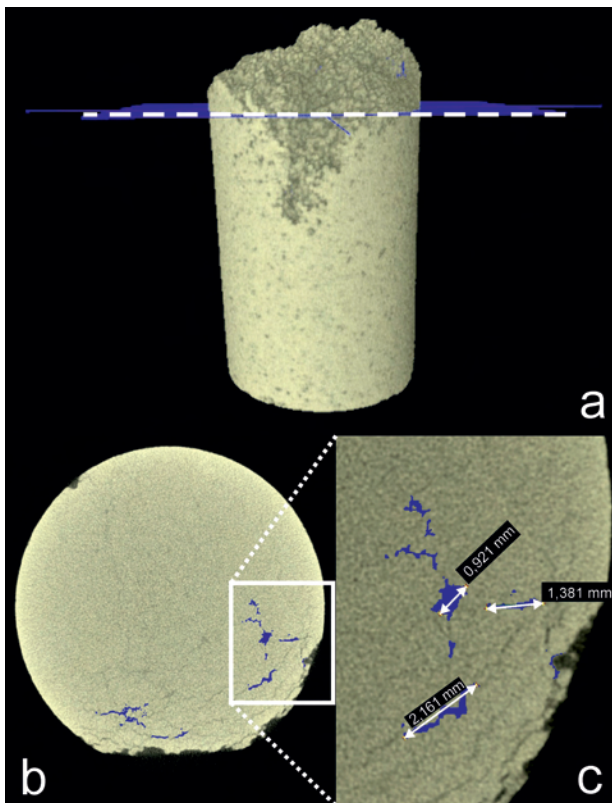


a tvarová variabilita dolomitových zŕn znižuje pevnosť a húževnatosť horniny. Geometricky všesmerné mikroštruktúrne usporiadanie thassoského mramoru potvrdené horizontálne a vertikálne orientovanými rezní skúšobným valčekom (Obr. 2) je odpoveďou na lokálne pôsobiacu deštrukciu vyvolanú kryštalizáciou síranu sodného. Náhodné zoskupenie heterogénne zastúpených dolomitových zŕn vytvára predispozíciu na vznik mikroštruktúrnych kavít, do ktorých migrovali a následne kryštalizovali solné roztoky. Prítomnosť nerovnomerne distribuovaných intergranulárnych kavít znižuje tesnosť štruktúrneho usporiadania zŕn. Krehkosť mramoru sa prejavuje tvorbou zárodočných trhlien štiepením po hraniciach zŕn. Predpokladáme, že deštruktívny proces prebiehajúci v mikroštruktúre thassoského mramoru je fixovaný na úzke zóny mikrometrových rozmerov pozdĺž hraníc zŕn (Obr. 3e, f), ktoré poskytli priestor na prienik a kryštalizáciu roztokov síranu sodného. Mikroštruktúrne nehomogenity thassoského mramoru sú vhodným objektom pre štúdium deštruktívneho mechanizmu.

Mirabilit a thenardit kryštalizujú pri vysokej relatívnej vlhkosti (Obr. 1; Tab. 1). Pri nízkej vlhkosti vzduchu a zvýšenej teplote strácajú kryštalickú vodu a naopak po zmene podmienok ju opäť dokážu prijímať aj z vodnej pary, čím môžu rekryštalizovať, bez prechodu do roztoku. Teplota sušenia ovplyvňuje fázové prechody solných precipitátov. Počas sušenia sa mramorový valček z teploty vody  $23 \pm 5$  °C zahrial na teplotu vzduchu  $105 \pm 5$  °C. Pri sušení nastal dehydratačný fázový prechod mirabilitu na thenardit. So zmenou vlhkostných podmienok vplyvom poklesu teploty nastal fázový prechod thenarditu na mirabilit (Obr. 1). Hydratačný proces síranu sodného vyvoláva objemové zmeny prejavujúce sa tenziou v mramorovom valčeku. Tvrdenie je podporené rtg. vyhodnotením vzorky, v ktorej sa prítomnosť mirabilitu potvrdila (Tab. 2).

Solnými roztokmi exponované hranice zŕn identifikované v elektrónovom mikroskope postupne menili mikroštruktúru mramoru tvorbou síranových krúst na dolomitových kryštáloch so zachovanou lokálnou výplňou solí v intergranulárnych priestoroch (Obr. 6c, d). V elektrónovom mikroskope bolo pozorované odlupovanie solných krúst z povrchu kryštálov (Obr. 6a, b, e, f). Odlupovanie je dôsledkom pôsobenia dehydratačno-hydratačných procesov počas a po pôsobení cyklickej kryštalizácie síranu sodného. Pomocou elektrónovej mikroskopie boli identifikované miesta iniciácie síranovej deštrukcie. V rtg. mikrotomografe bolo pozorované priestorové šírenie fraktúr spôsobených kryštalizáciou (Obr. 8, 9, 10). Náhly vznik krehkých fraktúr interkryštalickým štiepnym mechanizmom dokumentuje kryštalický vzhľad lomových plôch (Obr. 9). Po skončení pokusu nastalo rapídne odlomenie časti mramorového valčka.

Odlomený fragment z mramorového valčka, na ktorom bola elektrónovým mikroskopom identifikovaná síranová krusta, môže pochádzať zo solami vyplnených intergranulárnych priestorov pozdĺž hraníc zŕn. Tento predpoklad dokazuje skutočnosť, že vykryštalizovaná soľ nedosiahla na povrch kryštálov stav, pri ktorom sa formujú kryštalové jedince, ale tvorí len solný povlak kopírujúci povrch dolomitových kryštálov vznikajúci v obmedzenom priestore (Obr. 6). Tvorba a forma solných krúst súvisí s teplotnou, časovou a vlhkostnou reguláciou stanovenou metodikou experimentu.



Obr. 10. Mikrofraktúry v thassoskom mramore: a) línia znázorňujúca rovinu merania; b) celkový pohľad vo vyznačenom priereze valčka; c) detail a rozmery reprezentatívnych intergranulárnych fraktúr.

Fig. 10. Microfractures in the Thassos marble: a) line of the measurement plane; b) general view of the section plane; c) detail and dimensions of representative intergranular fractures.

## 7. ZÁVER

Laboratórne modelovanie odolnosti hornín proti kryštalizácii solí patrí k základným skúšobným postupom simulujúcich zvetrávacie procesy prebiehajúce v prírodnom a mestskom prostredí. Cyklickým ponáraním vzorky do roztoku síranu sodného boli vyvolané deštruktívne účinky spojené s mikroštruktúrnymi zmenami mramoru, ktoré sme analyticky charakterizovali.

Transportný mechanizmus migrácie roztoku síranu sodného do intergranulárnych kavít v mikroštruktúre thassoského mramoru je spojený s kryštalizáciou vyvolávajúcou rozpínanie horniny. Kryštalizačný tlak soli spojený s akumuláciou napätia pôsobí ako spúšťač vzniku trhlien v intersticiálnom rozhraní dolomitových zŕn. Vzorka reagovala na kryštalizáciu síranu sodného tvorbou intergranulárnych fraktúr a štiepením pozdĺž hraníc zŕn. V intergranulárnych priestoroch mikrometrových rozmerov po vyplnení solnými roztokmi nastáva nukleácia a obmedzený rast kryštálov síranu sodného.

Proces segregáčného pôsobenia síranu sodného spočíva v rôznej intenzite prieniku roztoku vplyvom nehomogénnej mikroštruktúry thassoského mramoru. Voda predstavuje transportné médium a rozpúšťaadlo síranových iónov. Intenzita transportu a adsorpcie solného roztoku z povrchu do mikroštruktúry

mramoru prebieha na kontaktoch zŕn, ktoré predstavujú otvorené miesta pre rýchlejší a ľahší priebeh difúzie síranových iónov. Precipitácia síranových iónov je príčinou interkryštalového štiepenia v kavitách na hraniciach zŕn, čím vznikajú dekohézne deštrukčné procesy. Veľkosť precipitátov ovplyvňuje tvar a hĺbku kavit, ako aj formovanie solných krúst na povrchu kryštálov. Kryštalizácia síranových solí pozdĺž hraníc zŕn negatívne ovplyvňuje trvanlivosť mramoru jeho postupným mikroštruktúrnym oslabením spojeným s interkryštalovým štiepením.

Interkryštalové štiepenie vzniká pôsobením kryštalizačného tlaku solných precipitátov. V miestach koncentrácie solí sa postupne rozširujú mikrotrhliny následkom cyklicky opakujúcej sa skúšky. Mikronapätia vznikajúce tlakovým pnutím počas kryštalizácie solí špecificky pôsobia na úrovni jednotlivých zŕn. Sieť intergranulárnych prasklín môže byť vzájomne prepojená.

Experimentálny laboratórny výskum v kombinácii so štandardným petrofyzikálnym zhodnotením s využitím elektrónovo-optických metód dovoľuje špecifikovať nasledujúce faktory ovplyvňujúce intenzitu deštrukčného procesu v študovanom thassoskom mramore:

- 1) 14 % roztok  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2) čas pôsobenia solného roztoku na vzorku;
- 3) realizovaný počet cyklov;
- 4) dehydratácia síranu sodného vyvolaná cyklickým sušením – fázový prechod z mirabilitu na thenardit;
- 5) nerovnomerne granoblastická mikroštruktúra mramoru a diferencovaná pórovitosť;
- 6) cyklická hydratácia – fázový prechod z thenarditu na mirabilit spojený s objemovými zmenami.

Mikroštruktúrne zmeny mramoru vyvolal kryštalizačný tlak počas fázových transformácií pri prechode z bezvodnej (thenardit) do hydratovanej (mirabilit) fázy síranu sodného. S fázovými prechodmi síranov sú iniciované dezintegračné procesy prebiehajúce na hraniciach zŕn v mikroštruktúre thassoského mramoru. Monitorované zmeny hmotnosti a merania rýchlosti šírenia ultrazvukových vln potvrdili postupné oslabovanie mikroštruktúry a rozpad horniny.

Aplikáciou priestorového zobrazenia bol zachytený mechanizmus rozpadu prostredníctvom tvorby mikrofraktúr v intergranulárnych priestoroch mramoru. V súčasnosti je rtg. mikrotomografia jednou z najlepších zobrazovacích metód 3D softvérovej vizualizácie mikroštruktúrnych nehomogenít. Poznanie interakcie medzi povrchom a štruktúrou horniny má praktický význam pri zisťovaní deštrukčných mechanizmov prírodných kameňov, kameniva aj betónov, ktoré sa využívajú v stavebníctve a ďalších priemyselných odvetviach.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0109-09, č. APVV-0641-10 a APVV-0081-10 v spolupráci s Centrom excelentnosti CEKOMAT (26240120006, 26240120020). Za vyhotovenie BSE obrázkov mikroštruktúry a distribúcie minerálov thassoského mramoru vyslovujeme poďakovanie RNDr. Ivanovi Holickému z Oddelenia elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave. Ďakujeme recenzentom článku, menovite doc. RNDr. Marianovi Dydovi, CSc., a Mgr. Martinovi Ondrášikovi, PhD., za námety, ktoré pozitívne obohatili rukopis.

## Literatúra

- Angeli M., Bigas J.-P., Benavente D., Menéndez B., Hébert R. & David Ch., 2007: Salt crystallization in pores: quantification and estimation of damage. *Environmental Geology*, 52, 2, 205-213.
- Bruker, 2010<sup>a</sup>: DIFFRACplus EVA. <http://www.brukeraxs.com/eva.html>
- Bruker, 2010<sup>b</sup>: DIFFRACplus TOPAS. <http://www.bruker-axs.de/topas.html>
- Brun J.-P. & Sokoutis D., 2007: Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece). *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 96, 1079-1099.
- Caperdi S., Venturelli G. & Photiades A., 2004: Accessory minerals and  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of marbles from the Mediterranean area. *Journal of Cultural Heritage*, 5, 1, 27-47.
- Cardell C., Benavente B. & Rodríguez-Gordillo J., 2008: Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Materials Characterization*, 59, 10, 1371-1385.
- Cnudde V., Cnudde J.P., Dupuis C. & Jacobs P.J.S., 2004: X-ray micro-CT used for the localization of water repellents and consolidants inside natural building stones. *Materials Characterization*, 53, 2-4, 259-271.
- Cnudde V., Cwirzen A., Masschaele B., Jacobs P.J.S., 2009: Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. *Engineering Geology*, 103, 3-4, 76-83.
- Čabalová D. & Caňo F., 1991: Štúdium diferencovanej pórovitosti skalných hornín metódou pozorovania v elektrónovom riadkovacom mikroskope. *Geologické Práce, Správy*, 92, ŠGÚDŠ, Bratislava, 101-105.
- Doehne E., 1994: In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observations at high magnification using the environmental scanning electron microscope. In: Fassina V., Ott H. & Zezza F. (eds.): *Proceedings of the 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venice, 143-150.
- Durmeková T., Janega A. & Adamcová R., 2010: Posúdenie vplyvu degradačných laboratórnych skúšok na kamene pomocou optickej porozimetrie. *Mineralia Slovaca*, 42, 2, 217-228.
- Levy H.A. & Lisensky G.C., 1978: Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 34, 12, 3502-3510.
- Linnow K., Zeunert A. & Steiger M., 2006: Investigation of sodium sulfate phase transitions in a porous material using humidity- and temperature-controlled X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 78, 13, 4683-4689.
- Price C. & Brimblecombe P., 1994: Preventing salt damage in porous materials. In: Ashok R. & Smith P. (Eds.): *Preventive conservation: practice, theory and research*. Preprints of the contributions to the Ottawa Congress. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 90-93.
- Rodríguez-Navarro C., Doehne E. & Sebastian E., 2000: How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 10, 1527-1534.
- Rotherth E., Eggers T., Cassar J., Ruedrich J., Fitzner B. & Siegesmund S., 2007: Stone properties and weathering induced by salt crystallization of Maltese Globigerina Limestone. In: Příkryl R. & Smith B.J. (Eds.): *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London, Special Publications, 271, 189-198.
- Ružička P., Hain M., Durmeková T. & Ševčík R., 2011<sup>a</sup>: 3D vizualizácia mikroštruktúrnych zmien slovenských mramorov vystavených pôsobeniu kryštalizácie solí aplikáciou rtg. mikrotomografie. In: Hain M., Karovič K. & Jerz J. (Eds.): *Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód*

- vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT. Ústav merania SAV, Bratislava, 34-36.
- Ružička P., Durmeková T. & Hain M., 2011<sup>b</sup>: Použitie rtg. mikrotomografie pri hodnotení mikroštruktúrnych zmien metakarbonátov južného veporika vystavených kryštalizácii soli. In: Ondrejka M. & Šarinová K. (Eds.): Termodynamické modelovanie petrologických procesov PETROS. Univerzita Komenského, Bratislava, 42-45.
- Ružička P., Durmeková T. & Hain M., 2012<sup>a</sup>: Using X-ray micro-tomography for 3D visualization of marbles microstructural changes due to salt crystallization. In: Pensabene P. (Ed.): ASMOSIA X International Conference, Rome, 212-213.
- Ružička P., Durmeková T. & Hain M., 2012<sup>b</sup>: Tuhár verzus Thassos: 3D vizualizácia mikroštruktúrnej dezintegrácie mramorov iniciovaná cyklickou kryštalizáciou soli. In: Bačík P. (Ed.): Esemestník. Spravodajca Slovenskej mineralogickej spoločnosti, 1, 2, in press.
- Sperling C.H.B. & Cooke R.U., 1980: Salt weathering in arid environments. I. Theoretical considerations. *Bedford College London. Papers in Geography*, 8, 1-45.
- Sperling C.H.B. & Cooke R.U., 1985: Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 10, 6, 541-555.
- Steiger M. & Asmussen S., 2008: Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 17, 4291-4306.
- STN EN 12370, 2002: Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie odolnosti proti kryštalizácii soli. *SÚTN*, Bratislava, 8 p.
- STN EN 14579, 2005: Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie rýchlosti šírenia zvuku. *SÚTN*, Bratislava, 16 p.
- STN EN 13755, 2008: Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie nasiakavosti pri atmosférickom tlaku. *SÚTN*, Bratislava, 12 p.
- Weiss T., Rasolofosaon P.N.J. & Siegesmund S., 2002: Ultrasonic wave velocities as a diagnostic tool for the quality assessment of marble. In: Siegesmund S., Weiss T. & Vollbrecht A. (Eds.): Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. *Geological Society, London, Special Publications*, 205, 149-164.
- Winkler E.M. & Wilhelm E.J., 1970: Salt burst by hydration pressure in architectural stone in urban atmosphere. *Geological Society of America Bulletin*, 81, 2, 567-572.
- Winkler E.M. & Singer P.C., 1972: Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geological Society of America Bulletin*, 83, 11, 3509-3514.
- Xeidakis G.S. & Samaras I.S., 1996: A contribution to the study of some Greek marbles. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, 53, 121-129.
- Yavuz A.B. & Topal T., 2007: Thermal and salt crystallization effects on marble deterioration: Examples from Western Anatolia, Turkey. *Engineering Geology*, 90, 1-2, 30-40.
- analysis (EMPA) the images of isotropic microstructural arrangement of crystals in the Thassos marble (Fig. 2, 3a, c) have been obtained. The mineral composition of marble represented by dolomite  $\pm$  calcite and tremolite associations has been determined by XRD and EMPA methods (Fig. 3). The basic and supplementary parameters of pore network structure (Tab. 4, 6) and pore size distribution (Tab. 5; Fig. 5) have been determined by the Mercury intrusion porosimetry (MIP). The presence of sodium sulphate in the form of mirabilite has been confirmed using the X-ray diffraction (Tab. 2) and SEM-EDS methods (Fig. 6, 7, Tab. 7) after the salt crystallization test. During the cyclic testing and after these tests the changes in weight and changes in the propagation of longitudinal ultrasonic waves (Tab. 3, Fig. 4) have been monitored.
- The changes in microstructure the tested marble cylinder (diameter of 20 mm and length of 50 mm) have been compared using a CMT – Computer microtomography (Fig. 8). The 3D visualization of the broken part of the marble cylinder surface (Fig. 9) and determined of the representative fractures in selected profile (Fig. 10) have been created. Sodium sulphate crystallized in many brittle inter-granular fractures, and along to the mineral grain boundaries in marble.
- Laboratory experiments and combination of analytic electron-optical methods used with standard petrophysical approach allow specify the following factors affecting the intensity of salt destruction mechanism in the studied marble:
- 1) concentration of the salt solution;
  - 2) time of the immersion of the marble specimen in salt solution;
  - 3) number of cycles;
  - 4) cyclic dehydration of sodium sulphate induced by the drying temperature – phase transition from mirabilite to thenardite;
  - 5) granoblastic microstructure of the marble (size and spatial differentiation of the mineral grains), porosity and parameters of the pore network;
  - 6) hydration (decrease of the temperature after drying and increase of air humidity) – phase transition from thenardite to mirabilite associated with volume increase evoked hydration pressure (Tab. 2).

**Summary:** The impact of crystallization of sodium sulphate on microstructural decay of the Thassos marble was examined. Main objective of the research was quality evaluation of this natural stone imported into Slovakia that is used for various decorative purposes in building industry. Before the crystallization of sodium sulphate, tests of the water absorption and P-waves velocities were carried out according to the relevant standards (Tab. 3). Salt crystallization test of the Thassos marble has been realised according to the methodology standard STN EN 12370. Using polarization microscopy (oriented thin sections in the vertical and horizontal direction were prepared) and Electron-microprobe