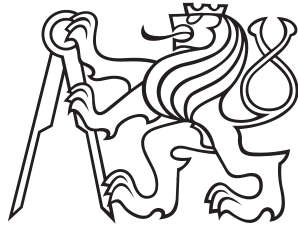


Disertační práce



České  
vysoké  
učení technické  
v Praze

**F1**

Fakulta stavební

## Krystalizační tlaky solí v porézních stavebních materiálech

Crystallization pressures of salts in porous building  
materials

**Mgr. Veronika Koudelková**

Vedoucí: prof. Ing. Zdeněk Bittnar, DrSc.

Školitel–specialista:

prof. Ing. Miloš Drdácký, DrSc., doc. Ing. Zuzana Slížková, PhD.

Obor: Stavební inženýrství

Studijní program: Fyzikální a materiálové inženýrství

Leden 2024





## Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému školiteli prof. Zdeňku Bittnarovi a školitelům specialistům prof. Miloši Drdáčkému a doc. Zuzaně Slížkové za cenné rady během mého doktorského studia. Mé velké poděkování patří Benjaminu Wolfovi z ÚTAM AV ČR za návrh a konstrukci siloměru pro měření krystalizačního tlaku. Dále bych chtěla velmi poděkovat svému manželovi Petru Koudelkovi za trpělivost a pomoc s měřením a zpracováním dat z výpočtové tomografie. Chtěla bych poděkovat kolegům z oddělení biomechaniky v ÚTAM AV ČR za realizaci měření v tomografu. Velmi bych chtěla poděkovat svým rodičům za podporu při studiu. Velké poděkování patří Věře a Jiřímu Koudelkovi za podporu a opatrování dcerek Janičky a Julinky, bez něhož bych nemohla pokračovat ve výzkumu a psaní disertace. Velmi děkuji kolegyni Ditě Frankeové za provedení termické analýzy. Dále mé poděkování patří Dušanu Majtásovi, Michalu Vopálenskému a Ivaně Kumpové za realizaci měření v tomografu v CET v Telči.

Výzkum byl podporován:

- projektem GAČR P105/12/G059
- Akademií věd České republiky v rámci programu Strategie AV21 č.23 - Město jako laboratoř změny; stavby, kulturní dědictví a prostředí pro bezpečný a hodnotný život
- institucionální podporou AV ČR, Ústavem teoretické a aplikované mechaniky - RVO: 68378297

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem uvedenou disertační práci vypracovala samostatně pod vedením školitele prof. Ing. Zdeňka Bittnara, DrSc. Použitou literaturu a další materiály uvádím v seznamu použité literatury.

Veronika Koudelková  
Praha, 12. ledna 2024

## Abstrakt

Disertační práce je zaměřena na studium chování vodorozpustných solí v porézních stavebních materiálech. Zde dochází k poškození v jejich mikrostruktuře, které vzniká zejména při růstu krystalů solí. Tyto krystaly v porézním systému vyvíjejí tlaky a vyvolávají ve stěnách pórů tahová napětí. Pozornost byla věnována nejprve experimentálnímu stanovení velikosti krystalizačních tlaků chloridu sodného a síranu sodného, dvou běžných typů solí, jež se v přirozených podmínkách vyskytují ve zdivech budov. Pro tento účel byl zkonstruován speciální velmi citlivý siloměr na bázi dvouramenné páky s možností přímého pozorování rostoucího krystalu pomocí optického mikroskopu. Protože chování solí silně ovlivňují okolní podmínky, zejména teplota a relativní vlhkost, byla disertační práce dále zaměřena na optické pozorování dynamiky krystalizace chloridu sodného, síranu sodného a jejich směsi při různých teplotně – vlhkostních podmínkách. Rovněž byla studována distribuce solí uvnitř porézního materiálu, přičemž jako vhodný přírodní kámen byl vybrán jemnozrnný pískovec z lokality Mšené, který je dobře prozkoumán a vyznačuje se všesměrnou texturou. Studium distribuce solí uvnitř porézního prostoru při různých teplotně – vlhkostních podmínkách bylo provedeno na nábrusech zhotovených z testovacích válečků pískovce. Ve skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) byl zkoumán vliv opakovaných cyklů krystalizace a rozpouštění na migraci chloridu sodného, síranu sodného a jejich směsi. Výsledky jsou prezentovány ve formě prvkových map pořízených energiově disperzním spektrometrem (EDS) schopným detekovat RTG záření vychá-

zející ze vzorku při interakci s primárními elektrony v SEM. V poslední části disertační práce byl vyhodnocován degradační potenciál jednotlivých solí. Z testovacích těles pískovce byly opět zhotoveny nábrusy a pomocí SEM snímkovány. Nejdestruktivněji se projevil síran sodný, který se v závislosti na okolní teplotě a vlhkosti může vyskytovat v několika formách. Rekrytalizace mezi těmito formami je doprovázena velkou objemovou změnou, která je příčinou vzniku masivního poškození. Poškození způsobené krystalizací hydratovaného síranu sodného bylo zkoumáno s využitím časosběrné výpočtové mikro-tomografie rentgenovým zářením.

**Klíčová slova:** krystalizační tlak, chlorid sodný, síran sodný, směs solí, distribuce soli, pískovec, solná degradace, objemová expanze, skenovací elektronová mikroskopie (SEM), X-ray výpočtová mikro-tomografie

**Vedoucí:** prof. Ing. Zdeněk Bittnar, DrSc.  
Katedra mechaniky,  
Fakulta stavební ČVUT v Praze,  
Thákurova 7/2077,  
16629 Praha 6

## Abstract

The dissertation thesis is focused on the behaviour of water-soluble salts in the porous building materials. Here, the damage is caused by crystallization pressure of the growing salt crystals inducing the tensile stresses in the pore walls. Experimental measurement of crystallization pressure was the first objective of the thesis. The pressures of the growing sodium chloride as well as sodium sulphate crystals were successfully determined in an innovative in-house designed load cell based on a principle of two-armed lever with a capacitive force-transducer. The utilization of microscopic glasses in the load-cell also enables in-situ observation of the growing crystals. As the nature of salts is significantly affected by the environmental conditions, particularly by the temperature and the relative humidity, part of the dissertation was, thus, aimed at the optical observation of the salt crystal morphology and crystallization dynamics during various environmental conditions. The distribution of salts in the porous media was studied in the well-explored Mšené sandstone, that was selected as the most suitable porous stone due to its isotropic microstructure. The migration and distribution of sodium chloride, sodium sulphate, and their mixture were observed in the scanning electron microscope (SEM). The tested samples of sandstone were exposed to cycles under the different temperature and relative humidity conditions. The samples were then cut in to the sections and the distribution and the migration of salts with increasing number of cycles were mapped with the energy dispersive X-ray spectrometry (EDX). The results are then presented as element maps.

The last part of the thesis was aimed at the damage potential of the sodium chloride, sodium sulphate and their mixture. Using the sections of sandstone samples, the extent of damage was studied in the SEM. Sodium sulphate was identified as the most deteriorating salt due to the large volume expansion during the recrystallization cycles in the variable environmental conditions. Hence, the volume change development was observed using time-resolved X-ray micro-tomography technique.

**Keywords:** crystallization pressure, sodium chloride, sodium sulphate, salt mixture, distribution of salt, sandstone, salt degradation, volume expansion, scanning electron microscopy (SEM), X-ray computed micro-tomography

## Obsah

Cíle práce.....	1	2.2.1 Optická mikroskopie.....	47
<b>1 Současný stav řešené problematiky</b>	<b>3</b>	2.2.2 Nanoindentace, interferometrie v bílém světle a SEM .....	48
1.1 Krystalizace solí a princip vzniku krystalizačního tlaku .....	4	2.2.3 Laserová konfokální profilometrie .	49
1.1.1 Krystalizace solí v podmínkách rovnováhy .....	4	2.3 Měření síly vyvíjené rostoucím krystalem soli .....	50
1.1.2 Krystalizace solí v nerovnovážných podmínkách .....	9	2.3.1 Síla vyvíjená rostoucím krystalem chloridu sodného při různých RV .....	51
1.1.3 Fyzikálně-chemický původ krystalizačního tlaku .....	12	2.3.2 Síla vyvíjená rostoucím krystalem síranu sodného .....	51
1.2 Typy solí a jejich chování v porézním systému .....	20	2.4 Distribuce solí a jejich účinky v pískovci	52
1.2.1 Vliv okolní relativní vlhkosti a teploty na chování solí .....	20	2.4.1 Pískovec Mšeno .....	52
1.2.2 Distribuce solí .....	26	2.4.2 Optická mikroskopie.....	53
1.3 Vlastnosti pískovců a zkoušky odolnosti vůči zasolení .....	29	2.4.3 SEM .....	56
1.3.1 Porozita a transport vlhkosti .....	30	2.4.4 Výpočtová tomografie .....	59
1.3.2 Mechanické vlastnosti pískovců v kontaktu s vlhkostí .....	35	<b>3 Výsledky</b>	<b>61</b>
1.3.3 Testování odolnosti pískovců vůči působení solí .....	38	3.1 Měření kontaktní plochy krystalu pomocí mikroskopických metod .....	61
<b>2 Metody zpracování</b>	<b>43</b>	3.1.1 Optická mikroskopie.....	61
2.1 Zařízení pro měření síly vyvíjené rostoucím krystalem soli .....	43	3.1.2 Nanoindentace, interferometrie v bílém světle a SEM .....	62
2.2 Měření kontaktní plochy krystalu pomocí mikroskopických metod .....	47	3.1.3 Laserová konfokální mikroskopie ..	63
		3.2 Krystalizační tlaky chloridu sodného při různé RV .....	64
		3.3 Krystalizační tlaky síranu sodného při RV 30 % a při fázové přeměně .....	67
		3.4 Distribuce solí a jejich účinky v pískovci	70

3.4.1 Optická mikroskopie.....	70
3.5 Studium distribuce soli v pískovci Mšené při různých podmínkách .....	84
3.5.1 Síran sodný .....	84
3.5.2 Chlorid sodný .....	89
3.5.3 Směs síranu sodného a chloridu sodného v poměru 1:1 .....	94
3.5.4 Výpočtová tomografie .....	95
3.6 Degradace pískovce Mšené způsobená krystalizací solí .....	97
3.6.1 Síran sodný .....	98
3.6.2 Chlorid sodný .....	101
3.6.3 Směs solí v poměru 1:1 .....	101
3.7 Degradace pískovce Mšené způsobená krystalizací síranu sodného - výpočtová tomografie .....	105
<b>4 Diskuze</b>	<b>111</b>
<b>5 Závěr</b>	<b>119</b>
<b>A Literatura</b>	<b>125</b>
<b>B Naměřené krystalizační tlaky solí</b>	<b>135</b>

## Obrázky

- 1.1 Schéma znázorňující komplexnost faktorů ovlivňujících solnou degradaci pískovců. Převzato z [1]. . . . . 4
- 1.2 Fázový diagram dvousložkového systému NaCl – H<sub>2</sub>O. Převzato z [2]. . . . . 6
- 1.3 a)– krystal doutníkovitého tvaru rostoucí ve válcovitém póru. Mezi krystalem a stěnou póru je udržován tenký kapalný film o tloušťce  $\delta$ . b)– schematické znázornění prorůstání velkého krystalu do póru s malým vstupním otvorem. Převzato z [3]. . . . . 9
- 1.4 Princip vzniku krystalizačního tlaku v nerovnovážných podmínkách. Převzato z [4]. . . . . 10
- 1.5 **Vlevo** - Vývoj tahového tečného napětí způsobeného tlakem velkých krystalů rostoucích v roztoku při konstantní teplotě 20 °C na základě výpočtu přesycení z rovnovážné vlhkosti (nebo z aktivity vody, která je při rovinném zakřivení  $\kappa_{LV}$  rozhraní mezi roztokem a párou rovno rovnovážné relativní vlhkosti). Pro rovnovážný růst ve válcovitém póru budou uvedené hodnoty poloviční. Převzato z [3].  
**Vpravo** - Rozdíly v krystalizačním tlaku při krystalizaci mirabilitu z roztoku vzniklého rozpuštěním thenarditu v přítomnosti MgCl<sub>2</sub> a NaCl. Převzato z [5]. . . . . 11
- 1.6 **Graf vlevo** – vývoj normálové síly a kontaktní plochy mezi rostoucím krystalem NaCl a sklem. Dole jsou snímky z mikroskopu zachycující průběh růstu krystalu NaCl. **Graf vpravo** znázorňuje sílu vyvíjenou rostoucím krystalem NaCl v kontaktu s hydrofilním sklem (šedé a černé křivky), sílu vyvíjenou rostoucím krystalem KCl na hydrofilní sklo (zelená křivka) a sílu vyvíjenou NaCl na sklo s hydrofobní úpravou (červená křivka). Převzato z [6]. 13
- 1.7 Schematický náčrt elektrické dvojvrstvy. V blízkosti negativně nabitého povrchu se objevuje akumulace kladně nabitých iontů – tzv. protiiontů. Koncentrace  $\rho_{\infty}$  představuje koncentraci v objemu kapaliny. Převzato z [7]. . . . . 14
- 1.8 Uspořádávání molekul mezi dvěma přibližujícími se povrchy. Výsledná síla působící mezi oběma povrchy osciluje mezi přitažlivými a odpudivými interakcemi v závislosti na uspořádání molekul vody. Převzato z [7]. . . . . 15
- 1.9 **a** – Průběh změny kontaktního poloměru horní destičky muskovitu po přidání 6mM roztoku NaCl. Snížení kontaktního poloměru přešlo v oddělení obou povrchů a ke zvýšení mezery mezi nimi na přibližně  $\approx 20 \text{ \AA}$ . **b** – Křivka zobrazující změnu vzdálenosti mezi oběma povrchy po přidání 30 mM roztoku CaCl<sub>2</sub> k 6 mM NaCl. Převzato z [8]. . . . . 18

- 1.10 Změny tvaru a vzdáleností povrchů v důsledku přidání vodného 6 mM roztoku NaCl. Po přidání roztoku dochází k oddělení obou povrchů a k „zaoblení“ horní destičky muskovitu. Převzato z [8]. 18
- 1.11 Vlivem přidání roztoku CaCl<sub>2</sub> k čisté vodě dochází ke změně tvaru horní destičky muskovitu, na jejíchž bocích vznikají vysoká tahová napětí. Převzato z [8]. . . . 19
- 1.12 Fázový diagram systému Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Plné křivky představují stabilní fázové rovnováhy, křivky čárkované představují metastabilní fázové přechody. Křivky (1) – (5) znázorňují rovnovážný stav mezi pevnou fází a roztokem. Křivka (6) představuje rovnováhu mezi roztokem a plynnou fází. Křivky (7) – (9) představují rovnovážné stavy mezi dvěma pevnými fázemi:  
 (7) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O,  
 (8) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(V) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O,  
 (9) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(III) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O. . . . 22
- 1.13 Procentuální nárůst solemi absorbované vlhkosti v čase při 95 % RV (tedy vlhkosti, která je větší než relativní rovnovážná vlhkost uvedených solí). Převzato z [9]. . 24
- 1.14 SEM mikrografie nábrusů sloupečků pískovce **(a)** a vápence **(b)** impregnovaných roztokem NaCl. Ze snímků je patrný rozsah zóny výparu a poškození způsobené krystalizací. Převzato z [10]. . . . . 26
- 1.15 Vývin krystalizace po 96h v uhličitanových aglomerátech v závislosti na poměru sodíku a hořčíku ku draslíku. Na povrchu sloupečků lze pozorovat vznik jehlicovitého pikromeritu (PI), K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O a krust aphtialitu (AP), (K, Na)<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a arkanitu (AR), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11]. . . . . 27
- 1.16 Klasifikace pískovců dle poměru tří hlavních složek: Ž + N - živce a úlomky nestabilních hornin, J - jíl, silt a slídy, K + S - křemen a zrna stabilních hornin. . . . . 29
- 1.17 Klasifikace typu pórů: a, b – póry vznikající selektivním rozpouštěním méně stabilních minerálních fází; c, d – póry vznikající kontrakcí zrn při ztrátě plynu, dehydrataci či ochlazení; e – póry/trhliny vznikající při mechanickém zatěžování; f – klasifikace pórů dle jejich propojení. Převzato z [12]. . . . . 31
- 1.18 Vývoj transportu vody v pórech při absorpci vlhkosti: a – difúze páry a počínající adsorpce, b – difúze páry, vznikají vrstvičky vody na povrchu pórů, c – difúze páry, dochází ke kapilární kondenzaci, d – difúze páry, povrchová difúze, kapilární tok, e – kapilární tok v nenasurovaném tělese, f – kapilární tok v plně saturovaném tělese vodou. Převzato z [13]. . . . . 33

1.19 <b>Vlevo:</b> Schematický nákras kapilárního vzlínání roztoku do struktury kamene a jeho následný výpar. Převzato z [14]. <b>Vpravo:</b> Rozdíly ve vzhledu vzorků pískovce <b>a</b> – zcela ponořeného v solném roztoku, <b>b</b> – podrobeného kapilární nasákavosti. Převzato z [15]. . . . .	39	2.10 <b>vlevo:</b> Sorpční izoterma pískovce Mšené. <b>vpravo:</b> Retenční křivka vody pískovce Mšené. Převzato z [18]. . . . .	54
1.20 Vzhled zkušebních těles vápenců a pískovců s různou porozitou a mechanickou odolností po krystalizačním testu. Převzato z [16]. . . . .	39	2.11 Indexy lomu různých solí. Převzato z [19]. . . . .	55
1.21 Schéma krystalizačního experimentu provedeného [17]. . . . .	40	2.12 Mirabilit (vlevo) a thenardit (vpravo) ponořené v oleji o $n_D$ 1,482. . . . .	55
2.1 Snímky velmi citlivého siloměru pro měření síly vyvíjené rostoucím krystalem soli. . . . .	44	2.13 Schematické znázornění podmínek provedení jednotlivých procedur. . . . .	57
2.2 Schematický nákras konstrukce zařízení. . . . .	45	2.14 Typy signálu vznikající při interakci primárních elektronů s elektronovými obaly atomů materiálu. . . . .	59
2.3 Záznam ze zařízení pro měření síly. . . . .	46	2.15 Uspořádání měření testovacích válečků v rentgenovém tomografu. . . . .	60
2.4 Kontaktní plochy krystalu chloridu sodného a síranu sodného z optického mikroskopu Hirox. . . . .	47	3.1 Profil drsnosti zájmové oblasti (červená linie vlevo). . . . .	62
2.5 Postup prahování v programu ImageJ. . . . .	48	3.2 Rekonstrukce drsnosti plochy mapované v interferometru v bílém světle Zygo. . . . .	63
2.6 Analyzovaná plocha a 3D mapa kontaktní plochy krystalu chloridu sodného. . . . .	50	3.3 Mikrografie povrchu kontaktní plochy chloridu sodného pořízené detektorem sekundárních elektronů (SE). . . . .	63
2.7 Křivka materiálového podílu. . . . .	50	3.4 Ukázka 3D mapy drsnosti kontaktní plochy krystalu síranu sodného. . . . .	64
2.8 Průběh krystalizace chloridu sodného s postupným výparem roztoku. . . . .	51	3.5 Sekvence krystalizace halitu z odpařující se kapky roztoku při $RV\ 60 \pm 2\ %$ . . . . .	65
2.9 Distribuce pórů pískovce Mšené. . . . .	53	3.6 Vývoj krystalizační síly chloridu sodného v čase. . . . .	66
		3.7 Sekvence krystalizace novotvořené fáze na rozpouštějícím se zrnku laboratorního thenarditu. . . . .	68



3.8 Vývoj krystalizační síly síranu sodného v čase při RV $30 \pm 2$ % a $25^\circ\text{C}$ . . . . .	68	3.19 Morfologie krystalů chloridu sodného a), síranu sodného b) a jejich směsi c) vykrytalizovaných při pokojové teplotě a nízké RV. . . . .	76
3.9 Krabicový diagram znázorňující velikost vypočtené horní hranice krystalizačních tlaků pro oba typy soli při různých RV. . .	70	3.20 Morfologie krystalů chloridu sodného vykrytalizovaného při pokojové teplotě a RV 30 %. . . . .	77
3.10 Růst dekahydrátu po přímém zavodnění laboratorních zrněk thenarditu. . .	71	3.21 Morfologie krystalů chloridu sodného vykrytalizovaného při pokojové teplotě a RV blízké 75 %. . . . .	77
3.11 Růst dekahydrátu na laboratorních zrnkách thenarditu při rozpouštění delikvescencí. . . . .	71	3.22 Krystalizace síranu sodného při pokojové teplotě a RV 55 %. . . . .	78
3.12 Termogravimetrické křivky laboratorních krystalů. . . . .	73	3.23 Morfologie krystalů síranu sodného vykrytalizovaného při pokojové teplotě a RV 30 %. . . . .	78
3.13 Termogravimetrická křivka nově narostlého krystalu z rozpuštěného laboratorního thenarditu. . . . .	73	3.24 Morfologie krystalů síranu sodného vykrytalizovaného při pokojové teplotě a RV blízké 85 %. . . . .	79
3.14 Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách $22^\circ\text{C}$ a RV < 30 %. . . . .	74	3.25 Dynamika krystalizace chloridu a síranu sodného při pokojové teplotě a RV 30 %. . . . .	80
3.15 Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách $110^\circ\text{C}$ a RV < 30 %. . . . .	74	3.26 Dynamika krystalizace chloridu a síranu sodného při pokojové teplotě a RV blízké 75 %. . . . .	81
3.16 Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách $110^\circ\text{C}$ a RV < 30 %. . . . .	75	3.27 Křivky stability jednotlivých fází ve fázovém diagramu pro směsný roztok síranu a chloridu sodného při teplotě $23^\circ\text{C}$ . Červený puntík označuje složení směsi použité pro experimenty. Převzato z [20]. . . . .	82
3.17 Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách $50^\circ\text{C}$ a RV < 20 %. . . . .	75	3.28 Morfologie krystalů chloridu a síranu sodného vzniklých ze směsného roztoku při pokojové teplotě a RV 30 %. . . . .	82
3.18 Morfologie krystalů síranu sodného vykrytalizovaných v podmínkách $40^\circ\text{C}$ , $60^\circ\text{C}$ a $100^\circ\text{C}$ a RV < 20 %. . . . .	76		

- 3.29 Identifikace minerálních fází pomocí imerzního oleje. . . . . 83
- 3.30 Morfologie krystalů chloridu a síranu sodného vzniklých ze směsného roztoku při RV 75 %. . . . . 83
- 3.31 Graf stability chloridu a síranu sodného vzniklých ze směsného roztoku v poměru 1:1 vygenerovaný programem Runsalt 1.9. 84
- 3.32 **Nahoře:** Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány destilovanou vodou. **Dole:** Detail porézního prostoru pískovce vyplněného krystaly síranu sodného a detail solné krusty na povrchu. . . . . 86
- 3.33 Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem síranu sodného. . . . . 87
- 3.34 **Nahoře:** Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli při RV 60 % a teplotě 25 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem síranu sodného. **Dole:** Porézní prostor pískovce blízko povrchu vyplněný krystaly síranu sodného. . . . . 88
- 3.35 **Nahoře:** Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány destilovanou vodou. **Dole:** Detail solné krusty pískovce. . . . . 90
- 3.36 **Nahoře:** prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem chloridu sodného. **Dole:** detail solné krusty na povrchu pískovce. . . . . 91
- 3.37 **Nahoře:** Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli při RV 60 % a teplotě 25 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem chloridu sodného. **Uprostřed:** rovnovážné krystaly v porézním prostoru pískovce po 6 cyklech a detail velkého kubického krystalu v porézním prostoru mezi dvěma zrny křemene. **Dole:** detail povrchové krusty na povrchu pískovce a chlorid sodný v porézním prostoru pískovce po 9 cyklech. 93
- 3.38 **Nahoře:** prvkové mapy znázorňující distribuci a migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci solí ze směsného roztoku v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem směsného roztoku. **Dole:** detail distribuce chloridu a síranu sodného. . . . 95

3.39 <b>Nahoře:</b> prvkové mapy znázorňující distribuci a migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci solí ze směsného roztoku při RV 60 % a teplotě 25 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem směsného roztoku. <b>Dole:</b> detail distribuce chloridu a síranu sodného. .... 96	3.46 Vzhled testovacích válečků pískovce před a po několika cyklech delikvescence a rekrystalizace směsného roztoku. .... 103
3.40 Detail struktury pískovce obsahujícího síran sodný. <b>Vlevo:</b> pískovec se solí po počátečním zasolení, <b>uprostřed:</b> po 1 cyklu delikvescence / rekrystalizace, <b>vpravo:</b> rozdíl těchto dvou snímků, kde bílé oblasti představují novotvořenou sůl. 97	3.47 Distribuce krystalů síranu a chloridu sodného vzniklých ze směsného roztoku při RV 30 % <b>nahoře</b> a RV 60 % <b>uprostřed</b> . <b>Dole:</b> prvkové mapy zaměřující se na detail distribuce krystalů síranu a chloridu sodného vzniklých ze směsi. .... 104
3.41 Vzhled testovacích válečků pískovce před a po několika cyklech delikvescence a rekrystalizace síranu sodného. .... 98	3.48 Transverzální řezy pískovcem Mšené zobrazující vývoj degradace způsobené krystalizací síranu sodného - (a) referenční stav "ref", (b) po zasolení "salted", (c) po zavlhčení vodou "wet", (d) po vyschnutí "dry", (e) konečný stav "last"..... 107
3.42 Prvková mapa distribuce síranu sodného vykrytalizovaného při RV 85 %. 99	3.49 Graf prezentující změnu porozity se vzdáleností od spodní základny vzorku. 108
3.43 Mikrografie a prvková mapa řezu testovacího válečku pískovce po 8 cyklech delikvescence a rekrystalizace síranu sodného zobrazující masivní poškození v horních partiích kamene..... 100	3.50 Vývoj lokální variace porozity v transverzálních řezech v průběhu experimentu. .... 109
3.44 Vzhled testovacích válečků pískovce před a po několika cyklech delikvescence a rekrystalizace chloridu sodného. .... 101	3.51 3D modely zobrazující stav porozity v tělese po provedení jednotlivých kroků experimentu. .... 110
3.45 Prvkové mapy znázorňující distribuci chloridu sodného vykrytalizovaného při 30 % RV <b>nahoře</b> a 60 % RV <b>uprostřed</b> . <b>Dole:</b> detail krystalů chloridu sodného vyplňujících porézní prostor mezi zrny pískovce..... 102	

## Tabulky

1.1 Rovnovážné tloušťky tenkého filmu vodného roztoku různých solí mezi povrchy muskovitu při aplikovaném tlaku mezi 10 až 50 MPa. ....	17
1.2 Rovnovážné relativní vlhkosti některých solí při 20 °C .....	23
1.3 Rozdíly pevnosti v tlaku ( $R_m$ , tlak) a v tahu za ohybu ( $R_m$ , tah) u vzorků suchých a saturovaných vodou. Převzato z [21]. .	36
2.1 Vybrané vlastnosti pískovce Mšené. . .	53
3.1 Výsledky drsnosti vybraných ploch mapovaných v nanoindentoru na celkové ploše 210 $\mu m^2$ . ....	62
3.2 Krystalizační tlaky chloridu sodného při RV 30 $\pm$ 2 % a 25 °C.....	66
3.3 Krystalizační tlaky chloridu sodného při RV 60 $\pm$ 2 % a 25 °C.....	67
3.4 Krystalizační tlaky síranu sodného při RV 30 $\pm$ 2 % a 25 °C.....	69
3.5 Krystalizační tlaky síranu sodného při fázové přeměně a 25 °C. ....	69

---

## ■ Cíle práce

- konstrukce zařízení pro experimentální měření krystalizačních tlaků
- experimentální stanovení krystalizačních tlaků síranu sodného a chloridu sodného
- definování tvaru kontaktní plochy krystalu se sklem pomocí mikroskopických metod
- vliv vlhkosti na morfologii krystalů
- studium dynamiky krystalizace síranu sodného a chloridu sodného z kapky roztoku v optickém mikroskopu
- studium dynamiky krystalizace chloridu sodného a síranu sodného z jejich směsného roztoku v optickém mikroskopu
- studium vlivu vlhkosti na migraci a distribuci krystalů soli uvnitř struktury pískovce z lokality Mšené na nábrusech v SEM
- studium poškození vzniklého chloridem sodným a síranem sodným a jejich směsí v pískovci Mšené pomocí SEM a mikro-CT metod

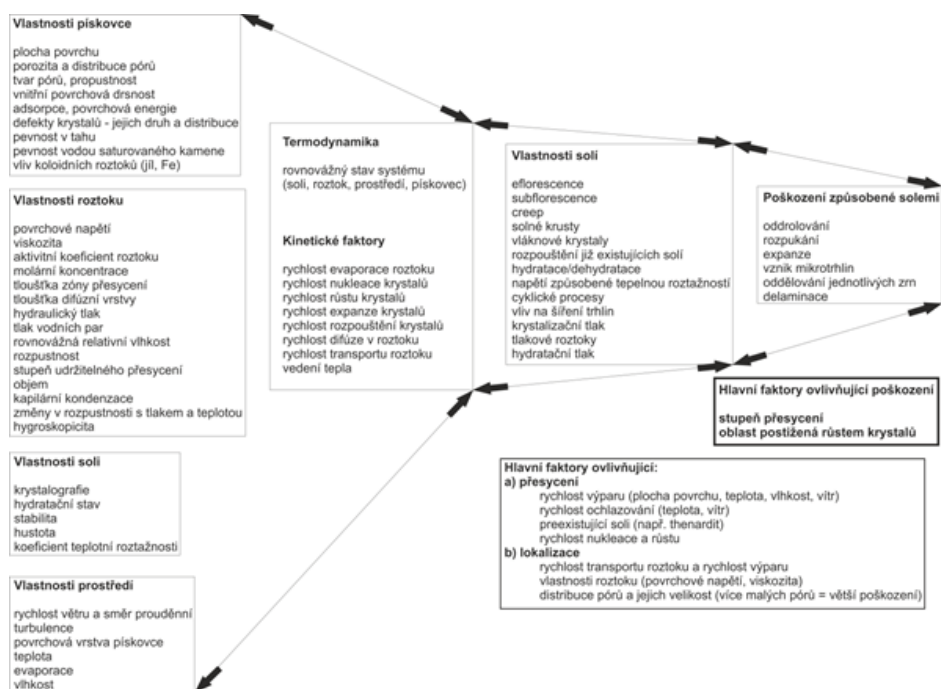




# Kapitola 1

## Současný stav řešené problematiky

Krystalizace rozpustných solí v umělých i v přírodních stavebních porézních materiálech představuje komplexní problém závisející na celé řadě proměnných, jehož složitost je dobře vystihnuta schématem na obr. 1.1. Cílem mého zájmu bude přírodní materiál pískovec, v ČR hojně využívaný v historii jako sochařský a stavební kámen. Fyzikálně-mechanické vlastnosti pískovce a jeho následná odolnost vůči degradaci jsou odrazem jeho složení a struktury vznikající při kompakci a diageně erodovaného horninového materiálu v sedimentačním prostoru. V následující práci bude popsána solná degradace pískovců se zaměřením na princip vzniku krystalizačních tlaků solí, které jsou považovány za hlavní příčinu poškození porézního stavebního kamene vystaveného působení solí. Soli se dostávají do kamene v rozpuštěné formě, kde při vhodných okolních podmínkách krystalizují. Vzlínání vodného roztoku z podloží do struktury kamene probíhá většinou kapilárními silami a výškový dosah zavlhčené oblasti je spjat se strukturní povahou postiženého kamene. Následující kapitoly budou věnovány podrobnějšímu popisu procesu krystalizace solí a vzniku krystalizačního tlaku, jakožto bude popsán i vliv dvou velmi důležitých vnějších podmínek - teploty a relativní vlhkosti, hrajících klíčovou roli při krystalizaci jednotlivých typů solí. Skutečnost, zda se v krystalizaci postiženém kameni vyvine poškození, úzce souvisí s jeho fyzikálně-mechanickými vlastnostmi a složením.



**Obrázek 1.1:** Schéma znázorňující komplexnost faktorů ovlivňujících solnou degradaci pískovců. Převzato z [1]

## 1.1 Krystalizace solí a princip vzniku krystalizačního tlaku

### 1.1.1 Krystalizace solí v podmínkách rovnováhy

Pro pochopení dalších souvislostí uvedených v následujících kapitolách je nutné nejprve začít s vysvětlením základního principu krystalizace a jejích termodynamických zákonitostí. Fundamentální hybnou silou samovolného průběhu děje je dosažení energetického minima systému, tj. ke vzniku pevného krystalu z iontů ve vodném roztoku dojde tehdy, pokud se tímto fázovým přechodem sníží volná energie systému. Proces utvoření zárodku krystalu se nazývá nukleace, která může být buď primární, nebo sekundární. Primární nukleaci lze dále dělit na homogenní neboli spontánní a méně častou nebo na heterogenní a energeticky výhodnější indukovanou nečistotami přítomnými v roztoku. Sekundární krystalizace se druhotně objevuje na již vzniklých



krystalech [2]. Pro vyjádření rovnovážných podmínek v systému se často používá chemický potenciál  $\mu$ , který představuje intenzivní stavovou veličinu na rozdíl od Gibbsovy energie<sup>1</sup> nezávislou na velikosti termodynamického systému. Chemický potenciál se při změně složení, např. při přechodu jedné složky (iontů) z kapalně fáze (roztoku) do pevné fáze (krystalu) a při konstantním tlaku a teplotě, též mění. Z termodynamického hlediska hraje rovnováha systému klíčovou roli. Pro příklad si uvedeme fázový diagram vody, který představuje jednosložkový systém, jehož fázové změny závisí pouze na změnách tlaku a teploty. Podmínky rovnováhy a fázové změny v takovémto systému lze určit na základě chemického potenciálu jednotlivých fází. Pro zamezení rozpouštění či růstu krystalické fáze (ledu) s chemickým potenciálem  $\mu_C$  ve vodě s chemickým potenciálem  $\mu_L$  musí být splněny následující podmínky

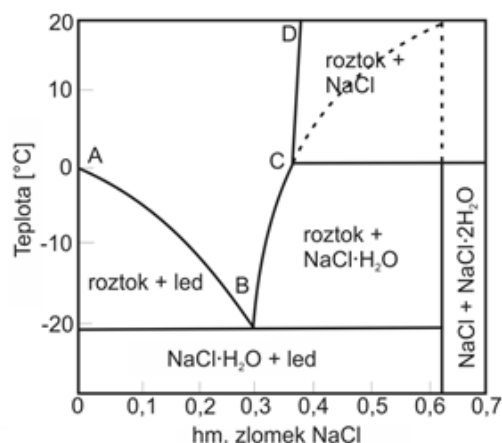
$$\mu_C = \mu_L \quad (1.1)$$

Rovnici 1.1 lze vyjádřit pomocí teploty  $T$ , tlaku  $p$  ( $p_C$  pro krystal a  $p_L$  pro kapalinu), molárních entropií pro krystal  $S_C$  a pro kapalinu  $S_L$  a molárních objemů krystalické fáze  $v_C$  a kapaliny  $v_L$ . Dostáváme tak Gibbsovu-Duhemovu rovnici pro rovnovážný stav systému

$$-S_C dT + v_C dp_C = -S_L dT + v_L dp_L \quad (1.2)$$

Pokud bude teplota klesat, krystal ledu bude růst, jelikož jeho chemický potenciál je nižší než potenciál vody. Abychom zastavili růst krystalu při klesající teplotě, je nutné na rostoucí krystal aplikovat odpovídající hydrostatický tlak a nastolit tak opět rovnováhu systému, přičemž celý proces je reverzibilní [22]. Ve dvou a vícesložkových systémech se celý proces komplikuje, neboť fázové rovnováhy jsou ovlivněny nejen tlakem a teplotou, ale také koncentrací jednotlivých složek. Na následujícím obrázku (obr 1.2) je znázorněn fázový diagram systému  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup>Gibbsova energie je ukazatelem samovolnosti děje v uzavřeném termodynamickém systému při konstantní teplotě a tlaku. U systémů v rovnováze dosahuje hodnota Gibbsovy energie svého minima.



**Obrázek 1.2:** Fázový diagram dvousložkového systému NaCl – H<sub>2</sub>O. Převzato z [2].

Z fázového diagramu NaCl – H<sub>2</sub>O vyplývá, že rovnováha v systému roztok elektrolytu<sup>2</sup> – vodní pára – sůl je podmíněna rovnováhou mezi 1) vodní párou a roztokem, 2) roztokem a krystalem soli a 3) krystalem soli a vodní párou. Pokud tomu tak není, probíhají uvnitř systému fázové změny, jakými jsou: 1) výpar nebo kondenzace, 2) krystalizace nebo rozpouštění, 3a) hydratace krystalu soli vázáním molekul vodní páry nebo dehydratace ztrátou hydratované vody, 3b) delikvescence<sup>3</sup> krystalu soli adsorpcí molekul vodní páry [23]. Při rovnováze musí být chemický potenciál krystalu NaCl  $\mu_C$  roven chemickému potenciálu rozpuštěného krystalu v roztoku  $\mu_L$

$$\mu_C = \mu_L = \mu_L^0 + RT \ln a \quad (1.3)$$

, kde  $\mu_L^0$  představuje standardní chemický potenciál, R je univerzální plynová

<sup>2</sup>Jako elektrolyt označujeme takovou látku, která je v roztoku přítomna ve formě iontů.

<sup>3</sup>Delikvescence je proces, při němž rozpustná látka adsorbuje molekuly vodní páry ze vzduchu, molekuly vody jsou tak fyzikálně vázány, tvořící kapalný film na povrchu soli. S přibývajícím adsorbovaným objemem vody se sůl započne rozpouštět. Při hodnotě tzv. rovnovážné delikvescenční vlhkosti charakteristické pro každou sůl je nasycený roztok příslušné soli v rovnováze s krystalem a s okolní relativní vlhkostí prostředí. Relativní vlhkost je poměr mezi skutečným objemem vody ve vzduchu a maximálním dosažitelným objemem při dané teplotě.

konstanta, a je aktivita látky rozpuštěné v roztoku (zde aktivita  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  iontů). Aktivitní koeficient a zavádíme proto, neboť i v zředěných roztocích elektrolytů se elektricky nabitě ionty ovlivňují elektrostatickými coulombovskými silami na poměrně dlouhou vzdálenost. Proto tedy nelze v rovnici 1.3 uvádět pouhou koncentraci roztoku  $C$ . V přesyceném roztoku, kde je koncentrace rozpuštěné látky vyšší než rovnovážná koncentrace ( $C > C_0$ ) je tlak, který musí být aplikován pro zastavení růstu krystalu vyjádřen Corrensovým vztahem

$$p = \frac{RT}{v_C} \ln \frac{Q}{K} \quad (1.4)$$

, kde  $p$  představuje tlak na krystalové ploše v kontaktu s přesyceným roztokem,  $v_C$  je molární objem krystalu,  $Q$  je produkt rozpustnosti krystalu pod tlakem  $p$  a  $K$  je rovnovážná rozpustnost velkého krystalu při atmosférickém tlaku. Rozpustnost krystalu, na který působí tlak, se tedy liší od rozpustnosti krystalu při běžném atmosférickém tlaku, a proto je pro růst krystalu pod tlakem potřeba vyššího přesycení [24].

Z rovnice 1.4 je patrná závislost tlaku na přesycení roztoku, nicméně pro malý krystal musí produkt rozpustnosti přesáhnout rovnovážnou rozpustnost  $K$  o hodnotu, která závisí na zakřivení rozhraní krystalu a roztoku  $\kappa_{CL}$  dle Freundlichovy rovnice

$$\gamma_{CL} \kappa_{CL} = \frac{RT}{v_C} \ln \frac{Q}{K} \quad (1.5)$$

, kde  $\gamma_{CL}$  je mezifázová energie rozhraní krystalu a roztoku. Pro krystalový mnohostěn s různými povrchovými energiemi  $\gamma_i$  na plochách  $i$  vyžaduje Wulffova podmínka<sup>4</sup>, aby byla veličina  $\gamma_i/r_i$  konstantou ( $r_i$  je vzdálenost od krystalové plochy  $i$  ke středu krystalu). Proto pro sférické krystalové mnohostěny rovnice 1.4 a 1.5 dávají následující vztah, který implikuje, že

<sup>4</sup>Wulffova konstrukce popisuje rovnovážný tvar krystalu v kontaktu s kapalným médiem s minimálními možnými povrchovými energiemi na všech svých plochách.

velké krystalizační tlaky mohou vznikat pouze v malých pórech do určitého poloměru  $r$

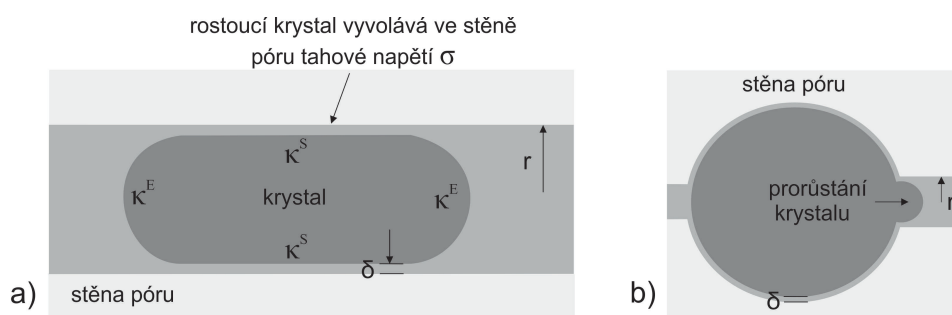
$$p = \frac{2\gamma_{CL}}{r} \quad (1.6)$$

Krystal nepravidelného tvaru rostoucí v póru je složen z různě orientovaných povrchových ploch, které však všechny nemohou být dle rovnice 1.5 v rovnováze s okolním roztokem, neboť mají každá jiné zakřivení a popřípadě i jiné povrchové energie  $\gamma$ . Na některých plochách proto může být roztok vůči krystalu přesycený a může docházet k růstu. Na obr. 1.3a je zjednodušené schéma růstu krystalu doutníkovitého tvaru ve válcovitém póru. V krystalu jsou označeny plochy s různým zakřivením  $\kappa_{CL}^E$  – pro hemisférické konce krystalu je rovno  $2/r - \delta$  a  $\kappa_{CL}^S$ , které je pro doutníkovitý tvar krystalu na obr. 1.3a rovno  $1/r - \delta$ . Pokud bude okolní roztok v rovnováze se stěnami o největším zakřivení  $\kappa_{CL}^E$ , což znamená, že se krystal nebude rozpouštět, bude dle rovnice 1.5 roztok přesycen vůči stěnám krystalu o zakřivení  $\kappa_{CL}^S$ . Tato skutečnost způsobí růst krystalu proti stěnám póru. Stěna póru však vyvíjí na krystal odpovídající tlak a krystal je tak vystaven anizotropnímu napětí. Tlak  $P_D$ , vyvíjený stěnou póru a přenášený přes tenkou kapalnou vrstvu roztoku o tloušťce  $\delta$ , musí pro dosažení mechanické rovnováhy splňovat rovnici 1.7, která platí pro krystal libovolného tvaru ve válcovitém póru.

$$P_D = \gamma_{CL}(\kappa_{CL}^E - \kappa_{CL}^S) \quad (1.7)$$

Obdobný případ nastává, pokud má pór úzké vstupní otvory, kterými může krystal prorůstat, obr. 1.3b. Tlak vyvíjený na vstupní otvor póru se poté odvíjí od velikosti poloměru  $r$  tohoto vstupního otvoru dle rovnice 1.6 [4]. Jednotlivé soli mohou vyvíjet různý tlak závisející na vlastnostech soli a na geometrii krystalů a pórů. Nicméně pokud budeme uvažovat rovnovážné podmínky, pór musí mít poloměr menší než přibližně 33 nm, aby v něm mohl krystal generovat tlak přesahující 3 MPa, což je tahová pevnost většiny poréznych stavebních materiálů [3]. Vše se nicméně odvíjí od míry přesycení, kterého mohou roztoky solí uvnitř porézního systému dosáhnout [25], tato

problematika bude rozebrána později. V této kapitole byly stručně shrnuty termodynamické příčiny krystalizace a růstu krystalu uvnitř póru a princip vzniku krystalizačního tlaku v rovnovážných podmínkách. Stavební kámen typu pískovce však zřídka obsahuje póry o velikosti několik nanometrů, ve kterých v podmínkách rovnováhy způsobuje růst krystalu při dostatečném přesycení okolního roztoku poškození. Vznik porušení způsobeného solemi lze v pískovci pozorovat i kolem makropórů. Tato skutečnost proto ukazuje na další faktory vstupující do procesu krystalizace, jejichž vliv bude popsán v následující kapitole.



**Obrázek 1.3:** a)– krystal doutníkovitého tvaru rostoucí ve válcovitém póru. Mezi krystalem a stěnou póru je udržován tenký kapalný film o tloušťce  $\delta$ . b)– schematické znázornění prorůstání velkého krystalu do póru s malým vstupním otvorem. Převzato z [3].

### 1.1.2 Krystalizace solí v nerovnovážných podmínkách

V předchozím textu byla zmíněna existence tenké kapalně vrstvy roztoku mezi krystalem a stěnou póru. Tato vrstva je pro pochopení vzniku odpudivé síly mezi oběma povrchy klíčová, neboť dokáže přenášet tlak a slouží jako médium pro difundující ionty k povrchu krystalu. Dalšími neméně důležitými faktory ovlivňujícími růst krystalu je teplota a relativní vlhkost (RV) okolního vzduchu. V propojené síti pórů v blízkosti povrchu kamene dochází ke zvýšenému výparu roztoku. V makropórech téměř zcela vyplněných krystaly solí ztrácí tenká vrstva roztoku odpařováním vodu a zbývající roztok mezi stěnou póru a krystalem se stává ještě více koncentrovaným. Koncentrovaný roztok je zdrojem iontů pro další růst krystalu proti stěně póru, a pokud je přesycení vysoké, tlak vyvíjený rostoucím krystalem vyvolává ve stěně póru tahové tečné napětí  $\sigma$ , které lze vyjádřit vztahem 1.8 a které mnohdy překročí tahovou

pevnost horniny.

$$\sigma_{\theta} \simeq \gamma_{LV} \kappa_{LV} + P_D - \gamma_{WL} \kappa_{WL} \quad (1.8)$$

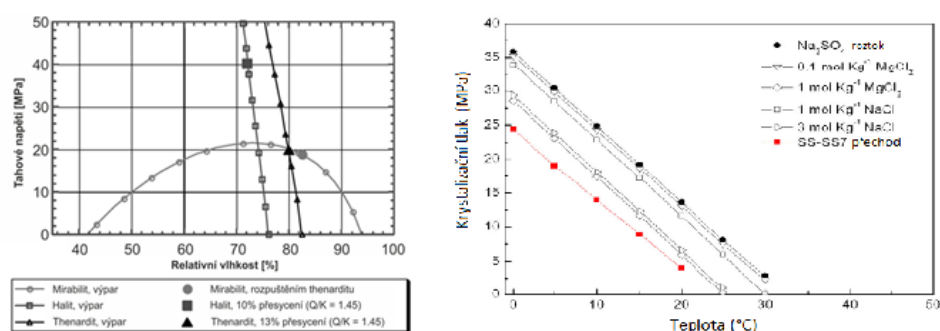
Výrazy  $\gamma_{LV}$ ,  $\kappa_{LV}$  a  $\gamma_{WL}$  a  $\kappa_{WL}$  popisují mezifázovou energii a zakřivení mezi roztokem a vodní párou (index LV) a roztokem a stěnou póru (index WL) [3]. Na obr. 1.4 je zjednodušeně znázorněn výše popsáný princip vzniku poškození krystalizačním tlakem v makropóru, pokud je do procesu zahrnut i výpar.



**Obrázek 1.4:** Princip vzniku krystalizačního tlaku v nerovnovážných podmínkách. Převzato z [4].

Nasycené roztoky elektrolytů jsou při udržování konstantní teploty dobrým indikátorem vlhkosti vzduchu. Pokud je nasycený roztok soli vystaven vzduchu s nízkou RV, dochází k vypařování vody z roztoku a naopak. R. J. Flatt [3] tohoto jevu využil pro výpočet průběhů křivek krystalizačních tlaků velkých krystalů chloridu sodného a síranu sodného rostoucích v roztoku, pro který bylo přesycení teoreticky vypočteno pomocí relativní rovnovážné vlhkosti 1.5. Síran sodný se přirozeně vyskytuje ve dvou minerálních fázích – mirabilitu (dekahydrát,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a thenarditu (bezvodá fáze,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), přičemž jejich vzájemná přeměna je závislá na vlhkostních a teplotních podmínkách. Vlastnosti síranu sodného i ostatních solí však budou popsány podrobněji až v dalších kapitolách. Na krystalizační tlak má velký vliv i kinetika růstu krystalu pod anizotropním napětím. Pokud je růst na nezatěžovaných plochách mnohem rychlejší než rychlost rozpouštění na plochách zatěžovaných,

dochází ke spotřebovávání iontů z přesyceného roztoku a vyvolané napětí ve stěnách póru nemůže proto být udrženo. V propojeném porézním systému s různou distribucí pórů dochází vlivem difúze a ostatních transportních dějů k vyrovnávání koncentrací roztoků. Jak již bylo zmíněno, malé krystaly jsou v rovnováze s více koncentrovaným roztokem než krystaly velké. Pokud se proto v porézním systému v blízkosti malého krystalu v rovnováze s okolním roztokem vyskytuje krystal velký, bude tento velký krystal spotřebovávat pro svůj další růst právě tento roztok vůči němu přesycený, který bude navíc zásobován rozpouštěním krystalu malého (pokud poklesne hodnota nasycení roztoku pod jeho rovnovážnou rozpustnost). Vyrovnávání koncentrací difúzí však probíhá pomalu a metastabilní či dokonce nestabilní krystaly rostoucí v takovýchto nerovnovážných podmínkách mohou přechodně vyvíjet tlaky na stěny pórů a způsobují vznik přechodných napětí [3]. Trvání a intenzita takovýchto přechodných tlaků závisí na 3 faktorech - na rychlosti doplňování iontů rozpuštěné látky, na rychlosti růstu krystalu a na rychlosti difúze přesyceného roztoku do makropórů.



**Obrázek 1.5: Vlevo** - Vývoj tahového tečného napětí způsobeného tlakem velkých krystalů rostoucích v roztoku při konstantní teplotě 20 °C na základě výpočtu přesycení z rovnovážné vlhkosti (nebo z aktivity vody, která je při rovinném zakřivení  $\kappa_{LV}$  rozhraní mezi roztokem a párou rovno rovnovážné relativní vlhkosti). Pro rovnovážný růst ve válcovitém póru budou uvedené hodnoty poloviční. Převzato z [3].

**Vpravo** - Rozdíly v krystalizačním tlaku při krystalizaci mirabilitu z roztoku vzniklého rozpouštěním thenarditu v přítomnosti MgCl<sub>2</sub> a NaCl. Převzato z [5].

Při vývinu krystalizačního tlaku také závisí na stupni zaplnění porézního tělesa roztokem. Například L. Rijniers [26] studoval mimo jiné ve své disertační práci vliv nasycení tělesa roztokem na výsledný krystalizační tlak. Na základě modelu stanovil, obdobně jako R. J. Flatt [3], že krystalizační tlak přesahující

3 MPa vyvíjí v rovnovážných podmínkách krystaly v pórech menších než přibližně 35 nm v tělesech plně saturovaných roztokem. Nicméně v tělesech vyplněných roztokem jen částečně mohou krystaly tento tlak vyvinout pouze v pórech o velikosti menší než 10 nm, neboť tlak je kompenzován rozhraním mezi roztokem a vodní párou.

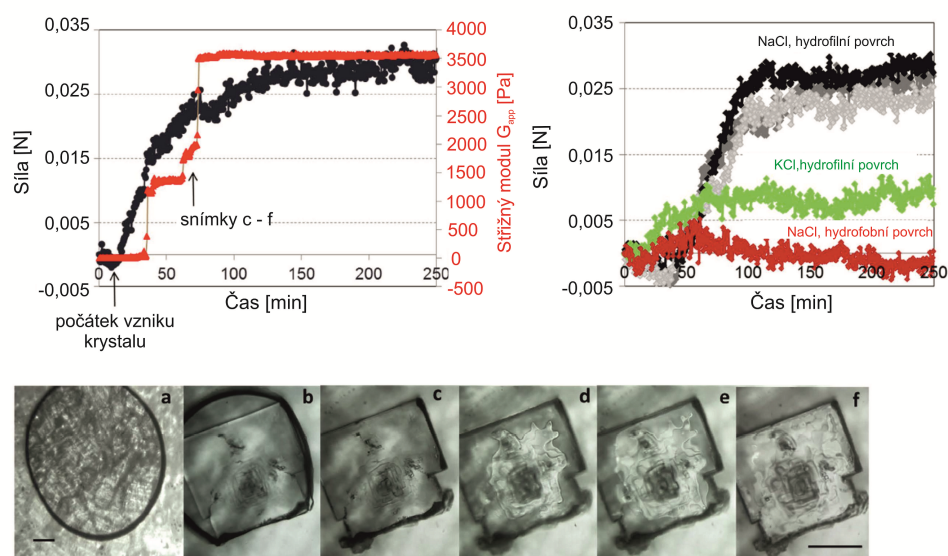
Desarnaud a kol. [6] přímo změřili krystalizační tlak vyvíjený rostoucím krystalem NaCl a KCl mezi dvěma mikroskopickými sklíčky. Síla a kontaktní plocha byla detekována pomocí reometru. Počáteční velikost mezery mezi oběma sklíčky byla přibližně 50  $\mu\text{m}$ , na konci experimentu dokázal krystal NaCl narůst do 2x větších rozměrů a zvětšil tak mezeru mezi oběma sklíčky na 120  $\mu\text{m}$ . Naměřený tlak mezi hydrofilním sklíčkem a krystalem NaCl se rovnal  $150 \pm 50$  MPa zatímco pro KCl byl roven  $70 \pm 15$  MPa. Možná příčina rozdílu v tlacích mezi těmito dvěma solemi bude vysvětlena v následující kapitole. Na obr. 1.6 jsou na grafu vlevo výsledky naměřené síly rostoucího krystalu NaCl doplněné o snímky ze zabudovaného mikroskopu (dole). Graf vpravo zobrazuje sílu vyvíjenou rostoucím krystalem KCl nebo NaCl v závislosti na úpravě povrchu skla. Z průběhů závislosti je patrné, že aplikováním hydrofobizační látky na povrch skla je možno podstatně snížit tlak vyvíjený rostoucím krystalem NaCl.

### 1.1.3 Fyzikálně-chemický původ krystalizačního tlaku

Klíčovým jevem pro vznik krystalizačního tlaku je existence tenkého kapalného filmu o tloušťce několika nm mezi povrchem soli a minerální stěnou póru. Tento film je udržován v důsledku působení odpudivých sil mezi oběma povrchy, jejichž původ je velmi komplikovaný a ne tak zcela úplně známý a bude alespoň zčásti objasněn v této kapitole. Při kontaktu pevné látky s polárním elektrolytem<sup>5</sup>, tedy vodným roztokem soli, mohou na jejím povrchu nastat různé procesy, které vedou ke vzniku elektrochemického potenciálu způsobeného nenulovou hustotou povrchového náboje [27]. Struktura křemene se skládá z tetraedrů křemíkových atomů ve vazbě s 4 atomy kyslíku.

<sup>5</sup>Polární rozpouštědlo obsahuje polární molekuly, jejichž polarita je dána nerovnoměrným rozložením elektronů mezi vázanými atomy díky jejich rozdílné elektronegativitě. Například ve vodě přitahuje kyslík elektronovou hustotu obou vodíků, na jejichž koncích směrem od vazby se proto vodíky chovají jako by měly kladný náboj. Celá molekula vody se poté chová jako dipól.



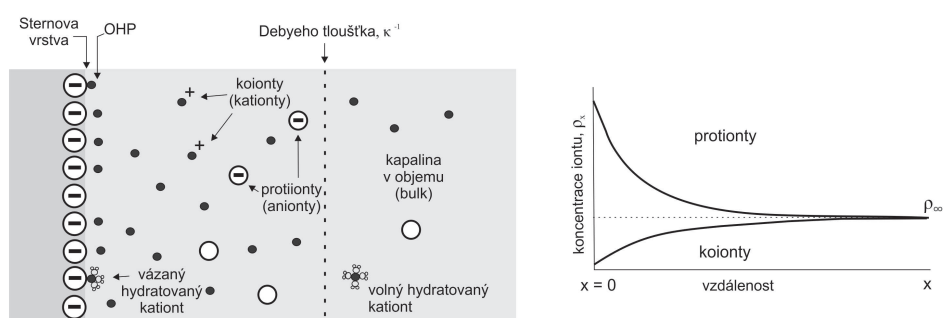


**Obrázek 1.6:** Graf vlevo – vývoj normálové síly a kontaktní plochy mezi rostoucím krystalem NaCl a sklem. Dole jsou snímky z mikroskopu zachycující průběh růstu krystalu NaCl. Graf vpravo znázorňuje sílu vyvíjenou rostoucím krystalem NaCl v kontaktu s hydrofilním sklem (šedé a černé křivky), sílu vyvíjenou rostoucím krystalem KCl na hydrofilní sklo (zelená křivka) a sílu vyvíjenou NaCl na sklo s hydrofobní úpravou (červená křivka). Převzato z [6].

Na povrchu křemene se mohou vyskytovat následující povrchové komplexy ( $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ), ( $=\text{Si}(\text{OH})_3$ ) a  $\equiv\text{SiOH}$ , které mohou v čisté vodě adsorbovat či uvolňovat vodíkové protony. Pokud je povrch křemene v kontaktu s roztokem elektrolytu, je celá situace mnohem komplexnější, neboť do výměnných reakcí vstupují i ionty soli. V přírodních vodách získávají povrchy  $\text{SiO}_2$  záporný náboj, který je závislý na koncentraci a typu kationtu v roztoku [28]. Než se však budeme zabývat vlivem vlastností roztoku na minerální povrch, popíšeme si nejprve chování iontů ve vodném roztoku. Vodné roztoky silných elektrolytů obsahují pouze molekuly vody a ionty vzniklé úplnou disociací (rozpuštěním) soli – například  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ . Kolem těchto iontů, zejména kationtů, z důvodu jejich menší velikosti, se z molekul vody vytváří tzv. hydratační obálka. Molekuly vody jsou elektrostaticky přitahovány k nabitému iontu, neboť se díky své konfiguraci chovají jako elektrický dipól. Velikost hydratační obálky kationtu se odvíjí od intenzity jeho elektrického pole, které je větší v případě malých iontů. Malé ionty mají tedy větší obal než ionty s velkými poloměry a jsou proto slaběji adsorbovány dle následujícího pořadí - tzv. Hofmeisterovy lyotropní řady:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$ ;  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ . V

roztocích elektrolytů s nízkou koncentrací dvojmocného kationtu – například  $\text{Ca}^{2+}$  v řádech mM (milimolů), je velmi důležité nezanedbávat nízkou koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$ , neboť dvojmocný kationt obvykle značnou měrou ovlivňuje výsledný náboj povrchu a je možné, že i při tak nízké koncentraci v roztoku dokáže plně zneutralizovat povrch. Vznik nenulové hustoty elektrického náboje na površích minerálů je spjat se schopností iontů „uspořádat“ molekuly rozpouštědla [7].

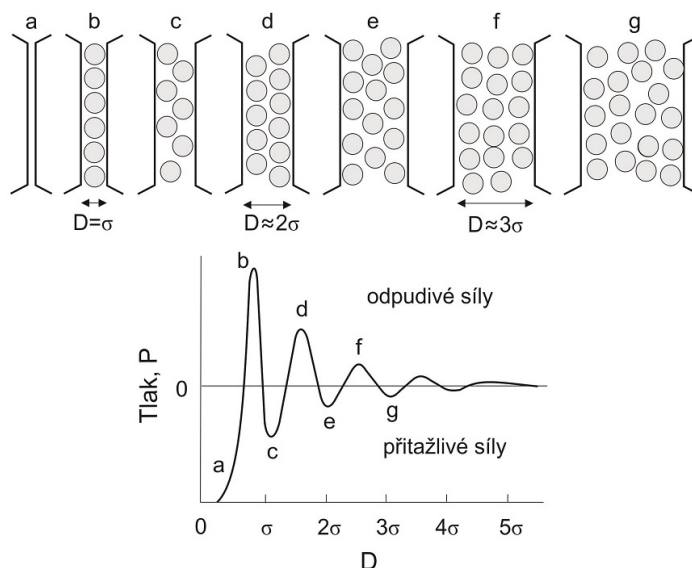
V blízkosti nabitého povrchu jsou ionty v případě opačného náboje elektrostaticky přitahovány a naopak. Při vazbě na negativně nabitou povrchovou vrstvu minerálu ztrácí hydratované kationty část molekul vody tvořících hydratační obálku a vytváří tzv. elektrickou dvojvrstvu, jejíž schematický náčrt je zobrazen na obr. 1.7. Elektrická dvojvrstva se skládá z úzké těsně přiléhající vrstvy iontů – tzv. Sternovy vrstvy a vnější difúzní vrstvy. Její dosah od povrchu udává tzv. Debyeho tloušťka  $\kappa^{-1}$ .



**Obrázek 1.7:** Schematický náčrt elektrické dvojvrstvy. V blízkosti negativně nabitého povrchu se objevuje akumulace kladně nabitých iontů – tzv. protiiontů. Koncentrace  $\rho_\infty$  představuje koncentraci v objemu kapaliny. Převzato z [7].

Interakce působící mezi dvěma povrchy v kapalině lze charakterizovat z pohledu klasické DLVO teorie (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), která je založena na předpokladu, že síly působící mezi dvěma povrchy jsou sumou dvou příspěvků – London-van der Waalsových sil a sil elektrické dvojvrstvy. Původ elektrické dvojvrstvy byl již objasněn výše. Van der Waalsovy síly jsou důsledkem nerovnoměrného či měnícího se rozložení elektronů v atomech či molekulách, tyto síly jsou pro dvě podobné částice interagující ve vakuu vždy přitažlivé. Nicméně mohou být i odpudivé, například pro tělesa interagující v kapalném médiu. Síly elektrické dvojvrstvy mezi dvěma podobnými částicemi působí ve vodných roztocích elektrolytů na dlouhou vzdálenost a zabraňují tak například koloidním částicím aby se shlukovaly a

tvořily agregáty. Klasická DLVO teorie spolehlivě vysvětluje interakční síly dlouhého dosahu v mnoha systémech, jakými jsou například koloidní roztoky. Mezi dvěma povrchy přibližujícími se k sobě na vzdálenosti menší než cca 10 nm v roztoku elektrolytu nicméně působí ještě další síly označované jako non-DLVO síly, které se nedají vysvětlit klasickou DLVO teorií [29–31], jsou to síly označované jako solvatační (v případě rozpouštědla vody - hydratační). Hydratační síly, které mohou být monotónně přitažlivé, monotónně odpudivé nebo mohou oscilovat, závisí nejen na vlastnostech kapalného média mezi povrchy, ale též na vlastnostech povrchů samotných. Na skutečnostech, zda jsou hydrofilní či hydrofobní, hladké či drsné, amorfní či krystalické, homogenní nebo heterogenní atd. [7, 32]. Původ hydratačních sil je nastíněn na obr. 1.8. V blízkosti povrchu dochází vlivem uspořádání částic rozpouštědla ke vzniku oscilačních sil s určitou periodicitou, které vyznívají se zvětšující se vzdáleností obou povrchů.



**Obrázek 1.8:** Uspořádání molekul mezi dvěma přibližujícími se povrchy. Výsledná síla působící mezi oběma povrchy osciluje mezi přitažlivými a odpudivými interakcemi v závislosti na uspořádání molekul vody. Převzato z [7].

Liang a kol. [31] měřili síly mezi dvěma povrchy muskovitu – světlá slída s molekulárně hladkým povrchem, ponořenými v různě koncentrovaných roztocích elektrolytů. Ve velice nízké koncentrovaných roztocích pro  $K^+ < 4 \cdot 10^{-5}$  M,  $Cs^+ < 10^{-3}$  M,  $Na^+ < 10^{-2}$  M a  $Li^+ < 6 \cdot 10^{-2}$  M o pH mezi 5,4 až 5,8 zůstávají povrchy muskovitu neutralizovány vodíkovými ionty. Křivka sil v

závislosti na vzdálenosti obou povrchů odpovídá křivce popsané klasickou DLVO teorií s předpokládaným posunem ve velikosti a pozici maxima síly, který vyplývá z odlišného povrchového náboje a Debyeho tloušťky elektrické dvojvrstvy (obr. 1.7). Nad určitou hodnotou koncentrace elektrolytu specifickou pro každý kationt se průběh funkce mění. Dva přibližující se povrchy muskovitu v roztoku KCl o koncentraci  $10^{-3}$  M se monotónně odpuzují až do vzdálenosti cca 3 nm, při vzdálenostech pod 3 nm se monotónní síla mění v odpudivou sílu oscilační, podobnou té v nevodných systémech. Periodicita oscilací se pohybuje mezi hodnotami 0,25 – 0,3 nm a je blízká průměrnému rozměru vodních molekul. Hydratační odpudivá síla se stává více a více intenzivní s narůstající hustotou adsorbovaných kationtů.

Alcantar a kol. [8] též studovali vliv koncentrace roztoku elektrolytů NaCl a CaCl<sub>2</sub> na interakce mezi dvěma povrchy muskovitu. Jak bylo předpokládáno, ve zředěných roztocích se průběh křivky závislosti síly na vzdálenosti dobře shodoval s klasickou DLVO teorií. Při koncentracích vyšších – více než 1 mM NaCl se v křivce objevila dodatečná hydratační odpudivá síla. V porovnání s jednomocnými kationty se vápník a ostatní dvojmocné kationty v roztoku chovají rozdílně. Hydratační síla se objevuje až při koncentracích roztoku CaCl<sub>2</sub> vyšších než 100 mM. Tento jev může být pravděpodobně způsoben dvěma mechanismy. Prvním mechanismem je silnější interakční síla mezi ionty vápníku a molekulami vody, která více brání ztrátě části molekul vody z hydratační obálky kolem iontu při vazbě na negativně nabitá místa na povrchu minerální mřížky muskovitu. Druhým mechanismem jsou pravděpodobně intenzivnější přitažlivé síly mezi povrchy [33]. Tloušťka kapalného filmu mezi oběma povrchy závisí opět na koncentraci roztoku elektrolytu, ať už jednomocných či dvojmocných iontů. Autoři studie Alcantar a kol. [8] měřili tloušťku vrstvy pro různé roztoky při pH 6 – 7 a při působení tlaku o rozpětí 10 až 50 MPa, jejich výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 1.1.

Z tabulky 1.1 je patrné, že při zvyšující se koncentraci iontů v roztoku roste i „mezera“ mezi povrchy přitlačovanými k sobě vysokými tlaky. Mění se tloušťka mezery v závislosti na koncentraci roztoku je zachycena na obr. 1.9. Z průběhu křivky na obr. 1.9a je zřejmý fakt, že i pokud je mezera užší než průměr hydratovaných kationtů sodíku (což je  $\approx 4 - 7 \text{ \AA}$ ), dochází k jejich difúzi mezi oba povrchy muskovitu. Obr. 10b zobrazuje situaci, ve které docházelo po přidání k roztoku NaCl 30 mM CaCl<sub>2</sub> naopak ke ztenčování tloušťky kapalného filmu. Rychlé ztenčení vrstvy roztoku na počátku je přisuzováno

Roztok o pH 6 – 7	Rovnovážná tloušťka kapalných vrstvy
Čistá voda	0 – 2,5 Å
0 – 1 mM NaCl [34]	0 – 10 Å
6 mM NaCl	< 20 Å
60 mM NaCl	> 20 Å
130 mM NaCl	≈ 25 Å
600 mM NaCl	≈ 30 Å
0 – 100 mM CaCl <sub>2</sub>	≈ 0 – 2,5 Å
> 100 mM CaCl <sub>2</sub>	≈ 10 Å
6 mM NaCl + 30 mM CaCl <sub>2</sub>	12 Å

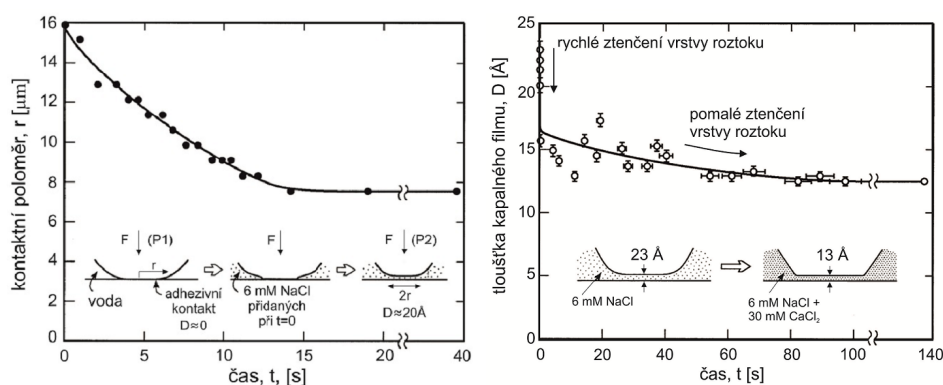
**Tabulka 1.1:** Rovnovážné tloušťky tenkého filmu vodného roztoku různých solí mezi povrchy muskovitu při aplikovaném tlaku mezi 10 až 50 MPa.

difúzi kationtů vápníku do mezery mezi oběma povrchy, na kterých sníží Debyeho tloušťku elektrické dvojvrstvy a proto dojde ke zmenšení dosahu odpudivých sil elektrické dvojvrstvy. Druhá, pomalejší, etapa ztenčování kapalných vrstvy je přisuzována iontové výměně Ca<sup>2+</sup> za Na<sup>+</sup> na povrchu muskovitu, která má za následek snížení celkového negativního náboje a tím i snížení elektrostatické a/nebo hydratační odpudivé síly mezi povrchy.

Pomocí vztahu 1.9 a výsledků z obr. 1.9 byla vypočtena hodnota difúzního koeficientu pro Na<sup>+</sup> ionty ( $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) a dvě hodnoty difúzního koeficientu pro Ca<sup>2+</sup> ionty – první pro rychlou fázi na počátku experimentu pohybující se mezi hodnotami  $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a druhý pro fázi "pomalou"  $D = 6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

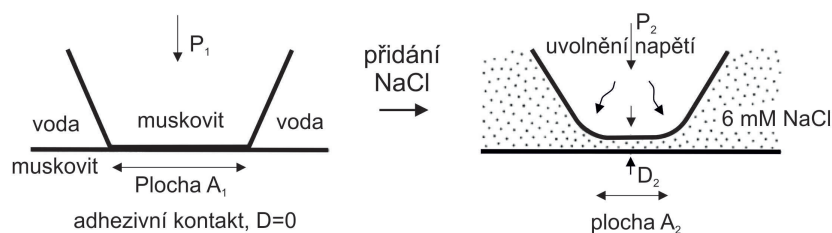
$$x^2 = Dt \tag{1.9}$$

Difundující hydratované ionty navíc způsobily změnu tvaru povrchu muskovitu, pro Na<sup>+</sup> schematicky znázorněnou na obrázku 1.10. Vzniklý kapalně film o tloušťce cca 2 nm způsobil zaoblení horního povrchu muskovitu, což vyústilo



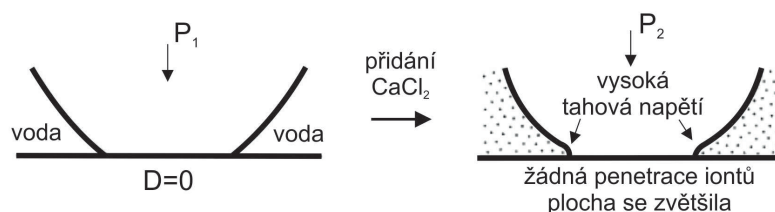
**Obrázek 1.9:** a – Průběh změny kontaktního poloměru horní destičky muskovitu po přidání 6mM roztoku NaCl. Snížení kontaktního poloměru přešlo v oddělení obou povrchů a ke zvýšení mezery mezi nimi na přibližně  $\approx 20 \text{ \AA}$ . b – Křivka zobrazující změnu vzdálenosti mezi oběma povrchy po přidání 30 mM roztoku  $\text{CaCl}_2$  k 6 mM NaCl. Převzato z [8].

ve zvýšení tlaku  $P_1$  ( $P = F/\pi r^2 = 3,2 \text{ MPa}$ ) na hodnotu  $P_2$  (14 MPa). V zaoblených rozích horního povrchu muskovitu dochází k uvolnění napětí, neboť původně vysoká tahová napětí se změnila v nízká tlaková napětí a maximální tlak tak působí ve středu tělesa. Difundující ionty  $\text{Ca}^{2+}$  způsobují zvýšení adhezní síly mezi oběma povrchy muskovitu a dochází k změně tvaru horního povrchu muskovitu, kde na hranicích kontaktu s druhým plochým povrchem muskovitu vznikají velká tahová napětí (obr. 1.11).



**Obrázek 1.10:** Změny tvaru a vzdáleností povrchů v důsledku přidání vodného 6 mM roztoku NaCl. Po přidání roztoku dochází k oddělení obou povrchů a k „zaoblení“ horní destičky muskovitu. Převzato z [8].

Při interakci krystalu soli s povrchem minerálu je při vzniku krystalizačního tlaku klíčová odpuzivá síla působící mezi oběma povrchy přenášená tenkým kapalným filmem. Síla na jednotku plochy krystalu potřebná pro překonání



**Obrázek 1.11:** Vlivem přidání roztoku  $\text{CaCl}_2$  k čisté vodě dochází ke změně tvaru horní destičky muskovitu, na jejíchž bocích vznikají vysoká tahová napětí. Převzato z [8].

odpudivých sil mezi povrchy – anglicky zvaných "disjoining pressure", je vlastně horní hranicí reálného krystalizačního tlaku. Ve vysoce koncentrovaných roztocích elektrolytů je značně obtížné modelovat interakce působící mezi dvěma povrchy, nicméně obdobně jako v případě zředěných roztoků je hlavním určujícím parametrem náboj přibližujících se povrchů [35]. Náboj na povrchu krystalu např.  $\text{NaCl}$  v jeho nasyceném roztoku se odvíjí od částečné hydratace iontů na povrchu soli [36]. Desarnaud a kol. [6] určili pomocí UV-Vis spektrometrie na základě změny absorpance barviv náboj povrchu krystalů  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  a náboj povrchu skla v kontaktu s vysoce přesycenými roztoky zmíněných solí. Z naměřených výsledků určili, že jak krystaly  $\text{NaCl}$  i  $\text{KCl}$ , tak i povrch skla mají záporný náboj. Naměřený krystalizační tlak vyvíjený rostoucími krystaly  $\text{NaCl}$  a  $\text{KCl}$  se výrazně lišil ( $150 \pm 50$  MPa,  $70 \pm 15$  MPa). Možná příčina tkví v hustotě povrchového náboje, a tím i velikosti odpudivých sil, na povrchu krystalu  $\text{NaCl}$  a  $\text{KCl}$  a povrchu skla, která byla podstatně nižší při použití roztoku  $\text{KCl}$ . Ve studii Hamiltona a kol. [37], kteří měřili povrchové interakce mezi krystalem arkanitu ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) a  $\text{SiO}_2$  v roztoku síranu draselného obsahujícím 5, 50 a 500 ppm  $\text{Cr}^{3+}$  iontů (chromité kationty dokáží vyhladit povrch krystalu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), dosahoval tlak mezi oběma povrchy hodnot 2, 4 až 4 MPa. Tento tlak je spodní hranicí pevnosti v tahu většiny sedimentárních hornin a lze jím vysvětlit postupné šíření trhlin při cyklickém opakování zasolovacích experimentů [3].



## 1.2 Typy solí a jejich chování v porézním systému

Poškození kamene je způsobeno zejména běžně se vyskytujícími rozpustnými solemi, které se nejčastěji dostávají do porézní struktury společně s vodou. Jedná se zejména o chlorid sodný, dusičnany a sírany. Ve střední Evropě je zdrojem NaCl především posypová sůl používaná při údržbě silnic, zatímco dusičnanové a síranové ionty se do vody dostávají většinou ze znečištěné atmosféry potažmo z organického odpadu. V pískovcovém stavebním kameni mohou anionty  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $\text{HCO}_3^-$  následně reagovat s běžně se vyskytujícími kationty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  pocházejícími z okolního prostředí nebo ze stavebního materiálu samotného. Seznam solí vzniklých reakcemi z výše uvedených iontů je možno najít například na str. 272 v [38], jejich počet je kolem 70. Ve zdivu patří mezi nejčastěji se vyskytující chloridy již zmíněný NaCl a jeho hydrát  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dále pak bezvodé či hydratované hořečnaté a vápenaté chloridy, například  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  či  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Z dusičnanů se pak často vyskytuje bezvodý či hydratovaný dusičnan vápenatý nebo hořečnatý (např.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  či  $\text{NaNO}_3$ ) a  $\text{KNO}_3$ . Sírany představují další významnou skupinu solí velmi hojně se vyskytujících v prostředí vystaveném znečištěné atmosféře. Síran sodný  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se dle norem RILEM, ASTM či EN 12370 používá pro testování odolnosti stavebních materiálů vůči zasolení, jelikož působí na kámen nejdestruktivněji [38]. Dalším významným minerálem je epsomit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Běžně se vyskytujícím minerálem na povrchu či těsně pod povrchem zdiva je sádrovec  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a uhličitany – například sodný, vápenatý nebo hořečnatý. Ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  se dostávají do porézního prostoru pískovce především rozpouštěním ostatních stavebních materiálů, například vápenné malty. Při krystalizaci ze směsného roztoku mohou vznikat hydratované soli jako darapskit  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  či bloedit  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.2.1 Vliv okolní relativní vlhkosti a teploty na chování solí

Důležitým parametrem při krystalizaci a distribuci krystalů uvnitř porézního tělesa je rychlost výparu vody, neboť výpar způsobuje zrychlený pohyb vody s rozpouštěnými ionty směrem k povrchu porézního tělesa. Pohyb rozpouštěných



iontů ve vodném roztoku je řízen jednak difúzí a jednak advekcí (pohyb s vodou), poměr obou transportních mechanismů udává bezrozměrné Pécletovo číslo  $Pe$ , které lze pro vysoušení porézního materiálu charakterizovat pomocí vztahu 1.10.

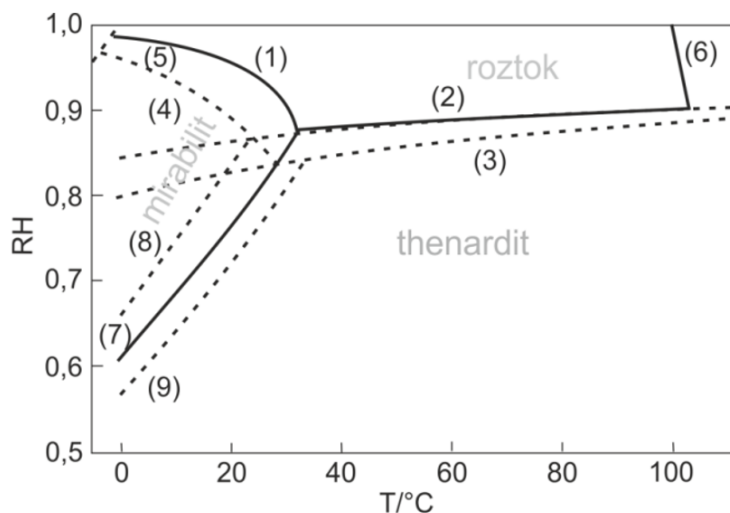
$$Pe = \frac{hL}{\theta_m D} \quad (1.10)$$

, kde  $h$  [ $m^3 \cdot m^{-2} s$ ] představuje rychlost vysoušení,  $L$  [m] je délka vzorku,  $\theta_m$  [ $m^3 \cdot m^{-3}$ ] je maximální obsah kapaliny ve vzorku podrobeného kapilární nasákavosti a  $D$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ] je difúzní koeficient pro zkoumaný iont soli (například  $Na^+$ ). Pro  $Pe \gg 1$  dominuje difúze a distribuce iontů uvnitř tělesa bude rovnoměrná, zatímco pro  $Pe \ll 1$  bude dominovat advekce a ionty se budou hromadit v zóně zvýšeného výparu, tj. většinou na povrchu tělesa [39, 40].

Vysoušení tělesa probíhá většinou ve dvou fázích, v první fázi dochází ke kapilárnímu transportu kapaliny k povrchu tělesa, kde dochází k odparu [41]. Během výparu vlhkosti a tudíž solného roztoku z povrchu tělesa většinou dochází k tvorbě výkvětů solí na povrchu, tzv. eflorescence, které po nějaké době vytvoří solnou krustu. Tato krusta tvoří jakousi zátku zabraňující volnému výparu z povrchu kamene a dochází tak k pomalému uvolňování či až k zadržování vlhkosti uvnitř porézní struktury, ve které mohou vznikat i velké krystaly působící poškození, tzv. subflorescence. Subflorescence vznikající ve struktuře kamene pod povrchovou krustou mohou způsobovat oddrolování jednotlivých zrn z povrchu a uvolňovat tak prostor pro další a další krystalizaci [42, 43]. V druhé fázi vysoušení tělesa probíhá posun zóny výparu směrem do struktury tělesa, neboť kapilární transport kapaliny v nenasyceném tělese již nedokáže kompenzovat povrchový výpar [41] a zóna výparu se tak dostává hlouběji do struktury kamene, kde může na jejích okrajích docházet ke krystalizaci solí [10]. Při postupném snižování obsahu volné vlhkosti v tělese v důsledku vysoušení je v určitém momentě dosaženo tzv. kritického obsahu vlhkosti, pod kterým zůstávají v porézním materiálu oddělené vzájemně nepropojené oblasti se zvýšenou vlhkostí obvykle vázanou kapilárně. V těchto zónách opět může docházet ke krystalizaci [44, 45].

Krystalizace a rozpouštění solí závisí na mnoha faktorech, nicméně v souvislosti s výparem je jedním z nejdůležitějších řídicích mechanismů teplota a relativní vlhkost okolního prostředí. Významnou skupinu tvoří hydráty solí s

navázanými molekulami vody v krystalové mřížce. Například síran sodný se v závislosti na teplotně-vlhkostních podmínkách vyskytuje v několika fázích - buď jako bezvodý vysoce rozpustný thenardit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nebo jako heptahydrát  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  či méně rozpustný dekahydrát mirabilit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , jak ukazuje obr. 13.



**Obrázek 1.12:** Fázový diagram systému  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Plné křivky představují stabilní fázové rovnováhy, křivky čárkované představují metastabilní fázové přechody. Křivky (1) – (5) znázorňují rovnovážný stav mezi pevnou fází a roztokem. Křivka (6) představuje rovnováhu mezi roztokem a plynnou fází. Křivky (7) – (9) představují rovnovážné stavy mezi dvěma pevnými fázemi: (7) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V}) - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , (8) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V}) - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (9) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III}) - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Odlišnou vlastností od hydratace je tzv. hygroskopicita solí, jež jsou schopné vázat vodu ne do krystalické mřížky, ale fyzikálně. Hygroskopicita (čili delikvescence) přispívá k celkovému zavlhčení materiálu. Při určité hodnotě RV známé jako relativní rovnovážná vlhkost (RRV) charakteristické pro každou sůl se ustálí rovnováha mezi nasyceným roztokem příslušné soli, krystalem a okolní RV. Pokud bude RV okolního prostředí nižší, bude sůl uvolňovat vlhkost do prostředí. Pokud bude RV naopak vyšší, bude docházet k adsorpci molekul vody a sůl se bude rozpouštět, dokud se neustálí rovnováha mezi tímto novým roztokem a okolní RV. Rovnovážná relativní vlhkost je závislá na okolní teplotě, proto jsou v následující tabulce (tab. 2) uvedeny přibližné hodnoty RRV pro některé soli při teplotě  $20^\circ\text{C}$ .

Hygroskopické soli způsobují zadržování vlhkosti v porézním materiálu. Na

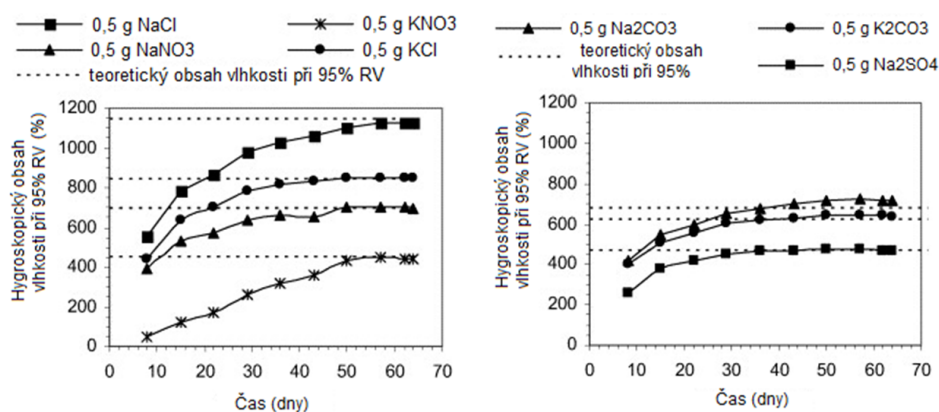
následujícím obrázku 1.13 jsou uvedeny průběhy křivek nárůstu adsorpce vlhkosti různými typy solí v čase (při RV 95 % a 20 °C). Z křivek je patrné, že všechny soli, jejichž RRV je pod hodnotou 95 % absorbují vzdušnou vlhkost až do ustálení rovnováhy vyznačené přerušovanou linkou pro každou sůl. Dalšími použitými solemi mimo ty vyznačené v 1.13 byly  $K_2SO_4$  a  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , které v experimentu nijak výrazně nevykazovaly adsorpci vzdušné vlhkosti, neboť mají RRV vyšší než 95 %. Odezva obsahu vlhkosti ve zkušebních tělesech vápenné malty a cihly na zvyšující se obsah NaCl a  $Na_2SO_4$  a při 95 % RV byla lineární pouze v případě vzorků kontaminovaných chloridem sodným - díky tomuto zjištění je možno stanovit obsah NaCl v porézním vzorku pouze pomocí vážkové metody [9]. Relativní vlhkost okolního prostředí je tedy významným parametrem určujícím obsah vlhkosti v materiálu, která se může měnit velmi rychle i během dne [13].

Sůl	RRV [%]	Sůl	RRV [%]
NaCl	75,5 <sup>a</sup>	$Na_2SO_4$	86,6 <sup>c</sup>
KCl	85,1 <sup>b</sup>	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	95,6 <sup>c</sup>
$MgCl_2$	33 <sup>a</sup>	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	99,6 <sup>d</sup>
$NH_4Cl$	79 <sup>b</sup>	$(NH_4)_2SO_4$	81 <sup>a</sup>
$NaNO_3$	75 <sup>b</sup>	$Na_2CO_3$	91,6 <sup>e</sup>
$Mg(NO_3)_2$	54 <sup>b</sup>	$K_2SO_4$	98 <sup>a</sup>
$Mg(KNO_3)_2$	94 – 95 <sup>b</sup>	$K_2CO_3$	43 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> [46], <sup>b</sup> [47], <sup>c</sup> [48]    <sup>d</sup> [49], <sup>e</sup> [50]

**Tabulka 1.2:** Rovnovážné relativní vlhkosti některých solí při 20 °C

Z krystalizačního experimentu provedeného Rodríguezem-Navarrem a kol. [51] v kapce roztoku a kapilární trubičce vyplývá, že menší množství NaCl roste ve formě dokonalých kubických krystalů halitu uvnitř roztoku, zatímco daleko více NaCl se vyskytuje ve formě kostrovitých krystalů či jako výkvětů na rozhraní roztoku a vzduchu. Mirabilit a thenardit naopak rostou uvnitř roztoku ve formě prismatických dobře vyvinutých krystalů. Při vysoké relativní vlhkosti dochází také ke krystalizaci dendritického mirabilitu na rozhraní roztoku a vzduchu. Krystalizaci samostatného thenarditu je možné zajistit pouze v podmínkách velmi nízké relativní vlhkosti (< 15) % a 20 °C, při vyšších vlhkostech (15 – 40 %) z roztoku krystalizuje thenardit i mirabilit společně, zatímco nad hranicí 40 % relativní vlhkosti už pouze jen mirabilit,



**Obrázek 1.13:** Procentuální nárůst solemi absorbované vlhkosti v čase při 95 % RV (tedy vlhkosti, která je větší než relativní rovnovážná vlhkost uvedených solí). Převzato z [9].

který může dehydratovat na thenardit [52].

Extrémní rozdíl mezi poškozením způsobeným NaCl a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se zdá být spojen s rozdílným způsobem krystalizace obou solí, kinetikou růstu krystalů a fyzikálními vlastnostmi roztoku, jakými jsou povrchové napětí, tlak par a rychlost výparu. V případě Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v experimentu provedeném Rodriguezem-Navarro a kol. [51] není hlavním důvodem poškození hydratační tlak spojený s fázovým přechodem bezvodého thenarditu na dekahydrát mirabilit, ale krystalizační tlak vyvolaný rychlou krystalizací mirabilitu z velmi přesyceného roztoku vzniklého rozpuštěním thenarditu při změně okolních podmínek v pórech a v již vzniklých trhlinách. Tento mechanismus je nejpravděpodobněji důvodem rozsáhlého poškození porézního tělesa při cyklickém opakování vysoušení a zavlhčování při zkouškách odolnosti vůči působení solí.

Gupta a kol. [53] prokázali, že vlivem opakovaného rozpouštění a krystalizace NaCl v kapce roztoku dochází ke zvyšování přesycení, jehož maximum dosáhlo hodnoty  $16 \pm 0,08$ . Vypočtený krystalizační tlak při této hodnotě přesycení a při teplotě 25 °C by byl roven 50,09 MPa a tedy dostačující pro poškození většiny stavebních materiálů. Při opakovaném rozpouštění, ať už způsobeném vysokou relativní vlhkostí nebo přidáním kapalné vody, a krystalizaci NaCl dochází navíc ke snižování dostupnosti míst vhodných pro nukleaci dalších krystalů a dochází tak ke zvyšování velikosti již vzniklých krystalů [53]. Halit může krystalizovat i z málo přesycených roztoků, proto zřejmě nedokáže vyvinout dostatečný tlak způsobující poškození kamene. Též je možné, že silné přesycení nemůže být v roztoku NaCl udrženo, neboť

pórový prostor poskytuje dostatek nukleačních míst pro zahájení heterogenní nukleace a nelze tak dosáhnout dostatečného přesycení pórového roztoku pro vývin dostatečného tlaku rostoucím krystalem [39,51].

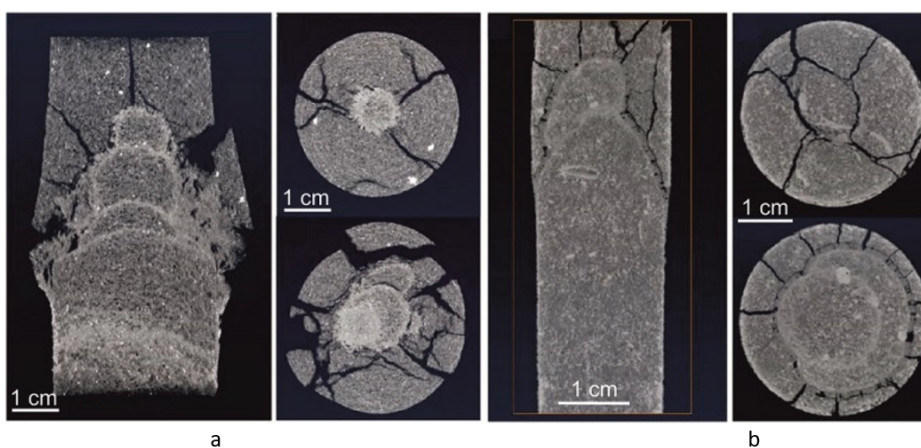
Distribuce krystalů thenarditu nebo mirabilitu a výskyt těchto krystalů dále od povrchu porézního kamene souvisí s velikostí vstupních otvorů pórů – čím mají vstupní otvory a propojení mezi póry nižší poloměr, tím hlouběji pod povrchem se vyskytují krystaly síranu sodného [54]. Působení jednoho typu soli v porézním prostoru pískovce je možno odvodit na základě hodnoty delikvescenční vlhkosti (rovnovážný stav mezi okolní relativní vlhkostí a nasyceným roztokem příslušné soli). Dosažené výsledky je poté možno aplikovat při výzkumu zasoleného zdiva v reálných podmínkách. Nicméně jen málokdy působí na stavební pískovec pouze jeden typ soli, většinou se jedná o působení několika solí najednou při měnících se teplotně-vlhkostních podmínkách. V těchto systémech zmíněné zákonitosti neplatí, chování směsí lze popsat na základě termodynamických modelů. Například Franzen a kol. [55] prováděli sorpční experimenty směsí solí ze systému Na – MgSO<sub>4</sub> – NO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O, jehož fázový diagram obsahuje 7 pevných minerálních fází (epsomit, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, nitronatrit, NaNO<sub>3</sub>, nitromagnezit, MgNO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, bloedit, Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg · 4H<sub>2</sub>O, thenardit, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mirabilit, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O, darapskit, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O [56]). Zkušební těleso pískovce obsahující směs Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a (MgNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v poměru 4 : 1 vykazovalo nejvyšší sorpci vzdušné vlhkosti s dramatickým nárůstem nad hodnotu 70 % RV. V případě tělesa kontaminovaného směsí MgSO<sub>4</sub> a NaNO<sub>3</sub> v poměru 2 : 1 došlo také k velkému nárůstu obsahu vzdušné vlhkosti s prudkým vzrůstem při RV nad 70 %, nicméně rozsah zavlhčení nedosahoval takových hodnot jako v prvním případě. Těleso obsahující směs MgSO<sub>4</sub> a (MgNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v poměru 4 : 1 sorbovalo více vlhkost i při nízkých hodnotách RV a jako u přechozích dvou případů sklon křivky závislosti obsahu vody na relativní vlhkosti prudce vzrostl při hodnotách RV nad 70 % v porovnání s obsahem vlhkosti v referenčních zkušebních tělesech bez soli.

Zdrojem akumulací síranu vápenatého (CaSO<sub>4</sub>) a jeho minerálů – především sádrovce (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) v porézním prostoru stavebního kamene může být půda, podzemní voda či atmosféra nebo se vápenaté a/nebo síranové ionty mohou uvolňovat rozpouštěním solí obsahujících příslušné ionty z okolních stavebních materiálů nebo minerálů v kameni samotném [49]. Díky rozmanitosti možných zdrojů Ca<sup>2+</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iontů je sádrovec velmi rozšířenou solí. Riziko poškození jím způsobené je potenciálně zvýšeno přítomností ostatních solí

(především hygroskopických), které dokážou podpořit rozpouštění a migraci tohoto méně rozpustného minerálu. Charakteristiky jako nízká rozpustnost a nízká mobilita umožňují hromadění sádrovce v porézním systému kamene. Jelikož hlavním zdrojem vápenných a síranových iontů je znečištěná atmosféra, dochází k hromadění sádrovce především na povrchu a těsně pod povrchem kamene, kde může vrstva sádrovce bránící rychlejšímu výparu způsobovat hromadění vlhkosti v porézním prostoru [57].

### 1.2.2 Distribuce solí

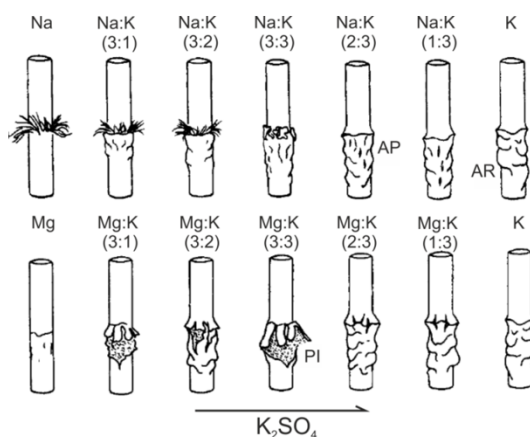
V laboratorních podmínkách je možno zkoumat krystalizaci jednotlivých solí za přesně stanovených teplotně - vlhkostních podmínek. Experimentálně lze distribuci poruch vzniklých krystalizací stanovit pomocí rentgenové tomografie umožňující zrekonstruovat 3D model poškozeného vzorku. V kombinaci s pozorováním v skenovacím elektronovém mikroskopu je možné pozorovat morfologii krystalů, jaký vliv mají krystaly na okolní minerály a kde přesně dochází k poškození. Například při výparem řízené krystalizaci halitu ve zkušebních tělesech vápence a pískovce s různou porozitou a tedy i různých dosahem kapilárního vztlínání lze z nábrusů vzorků zjistit distribuci soli uvnitř kamene 1.14.



**Obrázek 1.14:** SEM mikrografie nábrusů sloupečků pískovce (a) a vápence (b) impregnovaných roztokem NaCl. Ze snímků je patrný rozsah zóny výparu a poškození způsobené krystalizací. Převzato z [10].

Z obr. 1.14 je patrné, že k poškození v testovaných válečcích, na horní straně zatížených závaží, dochází v oblasti nad parabolickou krystalizační zónou, tedy rozhraním, kde dochází k ustavení rovnováhy mezi kapilárním vztlínáním a výparem. U pískovce (obr. 1.14a) je dosah kapilární vztlínivosti nižší z důvodu větších pórů, než u zkušební sloupečku vápence (obr. 1.14b). U pískovce navíc větší měrou dochází k zmenšení pórového prostoru způsobenému krystalizací, což následně způsobuje vyšší kapilární vztlínivost a vznik dalších směrem vzhůru se zmenšujících parabolických krystalizačních zón. Na počátku vznikají nejrozsáhlejší trhliny při okraji krystalizačních zón, ve kterých poté dochází k další krystalizaci halitu (zvýšený výpar vody). V dalším vývoji vznikají trhliny kompenzující deformaci vzorku vlivem změny objemu. Většina těchto trhlin je kolmá na hlavní krystalizační zónu [10].

Lopéz-Acevedo a kol. [11] zkoumali poškození způsobené krystalizací ze směrných roztoků síranů ve zkušebních tělesech uměle vytvořených uhličitanových aglomerátů a v tělesech přírodních hornin. Pro popis distribuce solí v závislosti na koncentraci jednotlivých složek systému  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  bylo připraveno celkem 7 roztoků, každý o koncentraci  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , s různými poměry  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ku  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Obdobně byla připravena i sada roztoků pro výzkum systému  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [58]. Vzhled zkušebních těles uhličitanových agregátů po 96h je schematicky znázorněn na obr. 1.15.



**Obrázek 1.15:** Vývin krystalizace po 96h v uhličitanových aglomerátech v závislosti na poměru sodíku a hořčíku ku draslíku. Na povrchu sloupečků lze pozorovat vznik jehlicovitého pikromeritu (PI),  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a krust aphthialitu (AP),  $(\text{K}, \text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  a arkanitu (AR),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [11].

Výška, ve které se objevují jednotlivé typy solí je úzce spjata s jejich roz-



pustností, dostupností a jejich původem. A. Arnold [19] ve své práci popsal distribuci jednotlivých solí z příkladových studií zasoleného zdiva. Na základě pozorování rozdělil plochu zdiva na 4 zóny. V první zóně, nejbližší k zemi, krystalizují málo rozpustné soli – sádrovec a uhličitany - vápenatý a hořečnatý. Tato zóna vykazuje nejnižší poškození. Druhá zóna reprezentuje naopak nejvíce degradovanou oblast, kde vznikají solné krusty z dusičnanu draselného a hořečnatého a síranu sodného. Třetí zóna je charakteristická svou tmavší barvou – horní hranice kapilárního vztlínání, ve které krystalizují soli nejvíce rozpustné (NaCl, NaNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Čtvrtá zóna je oblastí nepoškozenou, nad dosahem kapilárního vztlínání.

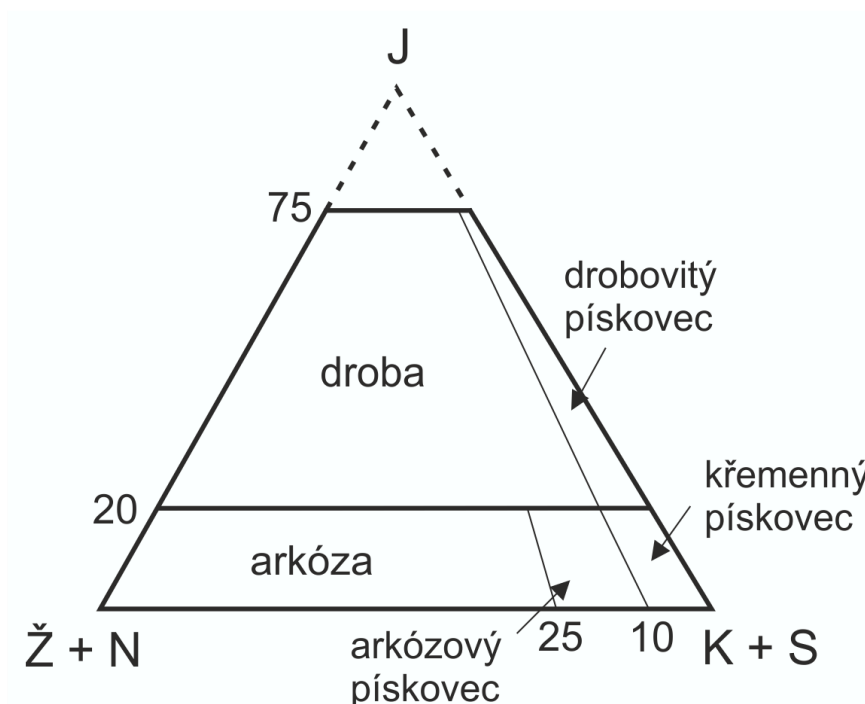
Výzkum [59] zasolení klášterního pískovcového zdiva odhalil, že nejvyšších koncentrací dosahovaly ionty NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> a Mg<sup>2+</sup> ve výšce 2 – 3 m a jejich koncentrace se příliš neměnily s hloubkou analyzovaných vrtných jader (průměr 1,8 cm, délka 10 cm). Síranu byly v prvních metrech vertikálního profilu detekovány pouze do hloubky 0,5 cm ve vrtných jádrech, přičemž nejvyšších hodnot 2 wt. % dosahovala koncentrace na povrchu zdi. Z dalších iontů byl analyzován Ca<sup>2+</sup>, který pravděpodobně reagoval s SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> za vzniku špatně rozpustného sádrovce CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, jen málo přispívajícího ke změnám zvlhčení zdiva při měnících se okolních podmínkách. Penetrace do větších hloubek (do 3 cm) byla zjištěna až ve výšce větší než 3 m, kde byla koncentrace SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vyšší než Ca<sup>2+</sup>. Na základě zjištěné distribuce solí lze stanovit jejich původ. Zdrojem akumulace v případě první skupiny iontů je vztlínající vlhkost, jejíž maximální dosah byl právě ve výšce 3 m, zatímco zdrojem síranů byla depozice atmosférického SO<sub>2</sub>.

Při studiu chování solí *in situ* je možné využít monitorovací techniky s vysokým rozlišením, které zachytí i jemné proměny na povrchu studovaného objektu. Například A. Zehnder a O. Schoch [60] po 7 měsících monitorovali výkvěty solí (mirabilitu, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O, epsomitu, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O a sádrovce, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) na povrchu zdiva v románské kryptě uvnitř katedrály v Basileji. Na základě pořízených snímků potvrdili, že cykly krystalizace a rozpouštění v případě mirabilitu a epsomitu jsou řízeny malými změnami hodnot relativní vlhkosti uvnitř místnosti. Krystaly sádrovce vznikaly při RV v intervalu mezi 65 a 75 %, a ačkoliv byly velmi malé (cca 10 μm) v některých případech způsobovaly oddělování zrn od povrchu pískovce.



## 1.3 Vlastnosti pískovců a zkoušky odolnosti vůči zasolení

V České Republice se pískovec jako dekorační kámen používá s oblibou již od středověku, tato skutečnost je dána jeho dobrou opracovatelností a hlavně dostupností. V Čechách se různé typy pískovců tradičně těží v několika lokalitách v České křídové pánvi. Mezi nejznámější povrchové lomy patří určitě lom Božanov, Kocbeře, Mšené – lázně a Hořice. Řada povrchových lomů na kámen, který se využíval v dřívějších dobách již bohužel zanikla. Mezi velmi známý příklad patří žehrovičká arkóza dobývaná v okolí Kamenných Žehrovic na kladensku. Pískovce se z geologického pohledu řadí mezi psamity, tedy klastické sedimenty s více jak 50 % podílem zrn pískové frakce o velikosti 0,06 až 2 mm. Pískovce lze dělit z hlediska (a) zrnitosti na - jemnozrnné, střednězrnné a hrubozrnné a z hlediska (b) složení - dle procentuálního zastoupení hlavních složek (viz obr. 1.16).



**Obrázek 1.16:** Klasifikace pískovců dle poměru tří hlavních složek: Ž + N - živce a úlomky nestabilních hornin, J - jíl, silt a slídy, K + S - křemen a zrna stabilních hornin.

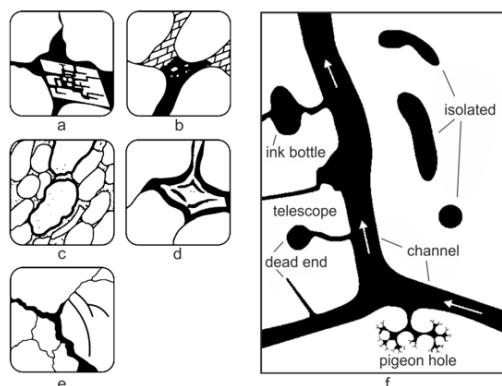
Skutečnost, zda bude kámen vhodný pro stavební použití je úzce spjata s jeho mineralogickým složením a fyzikálně – mechanickými vlastnostmi, zejména porozitou, texturou a pevností v tlaku a v tahu ([38]). Jako vhodný materiál byl v této práci vybrán pískovec Mšené, jemnozrnný křemenný pískovec těžený v lokalitě nedaleko Mšené-lázně, který byl už v minulosti hojně využíván pro stavbu budov i tvorbu architektonických doplňků. Tento kámen byl využit například při dostavbě katedrály sv. Víta, při výstavbě budovy Ministerstva průmyslu a obchodu a Ministerstva financí. Mšenský pískovec se jako dekorační kámen využívá dodnes a díky svým vlastnostem je též velmi vhodným materiálem pro obnovu památek a pro sochařské práce. Pískovec byl pro testování zvolen díky své všesměrné textuře, která zajišťuje poměrně dobrou opakovatelnost měření bez ohledu na orientaci vzorků, jež u řady pískovců zcela zásadně ovlivňuje získané výsledky.

### ■ 1.3.1 Porozita a transport vlhkosti

Struktura porézního prostoru pískovce se odvíjí zejména od transportních procesů, kterými byl výchozí materiál dopraven do sedimentačního prostředí a od podmínek panujících v sedimentačním prostředí samotném. S transportními procesy souvisí zejména vytríděnost zrn, jak zrnitostně tak i minerálně, závisící na délce a intenzitě transportu a na odolnosti přítomných minerálních fází. V sedimentárním prostředí je porézní prostor formován jednak tlakem nadložních vrstev a jednak přítomností základní hmoty tvořené většinou jílovými minerály, která pojí jednotlivá zrna dohromady. V průběhu diagenese (proces vzniku sedimentární horniny) může ještě docházet k druhotnému vyplnění pórového prostoru horniny tmelem ukládajícím se z cirkulujících roztoků [63]. Efektivní neboli otevřená porozita je primární charakteristikou pískovce, která má ať už přímý nebo i nepřímý vliv na většinu fyzikálních vlastností kamene.

Stanovení porozity a distribuce pórů je klíčové při hodnocení náchylnosti stavebního kamene k solnému zvětrávání, neboť právě tyto strukturní charakteristiky ovlivňují transport vlhkosti [64]. V literatuře existuje mnoho klasifikačních schémat, na jejichž základě lze dle různých kritérií popsat porézní prostor pískovce (odkazy na literaturu lze najít například v [38]). Typy pórů lze například klasifikovat dle jejich tvaru souvisejícího se způsobem

vzniku (obr. 1.17a-e). Jiná klasifikace pórů souvisí s jejich propojením obr. 1.17f.



**Obrázek 1.17:** Klasifikace typu pórů: a, b – póry vznikající selektivním rozpouštěním méně stabilních minerálních fází; c, d – póry vznikající kontrakcí zrn při ztrátě plynu, dehydrataci či ochlazení; e – póry/trhliny vznikající při mechanickém zatěžování; f – klasifikace pórů dle jejich propojení. Převzato z [12].

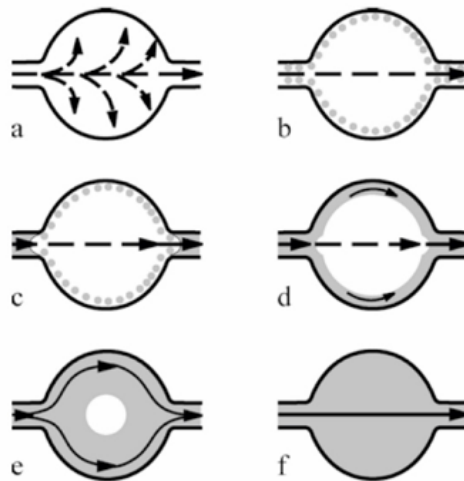
Při kontaktu zkušebního tělesa porézního pískovce s vodou nebo vzdušnou vlhkostí dochází v prvním případě k tzv. hydrické a v případě druhém k tzv. hygrické roztažnosti, tj. kámen mění svůj objem vlivem adsorpce molekul  $H_2O$ . V závislosti na porézní struktuře kamene a na jeho složení dochází v kombinaci s teplotními výkyvy k dilataci. Kamenný kvádr ve zdivu obvykle nemůže volně expandovat, tlak, který je poté vyvíjen v důsledku nedostatku prostoru, může vést ke vzniku trhlin a k postupné degradaci kamene. Ze strukturálních parametrů je nejdůležitější porozita kamene, se kterou vzrůstá i roztažnost. Pískovce s nízkým podílem mikropórů z celkové porozity jsou obecně méně náchylnější k dilataci, zatímco pískovce s vysokým podílem mikropórů projevují i při nízkém nasycení vodou silnou expanzi. Velmi též záleží na orientaci sedimentárních vrstev v pískovci, u něhož se maximální roztažnost projevuje ve směru kolmém na tyto vrstvy. Například u pískovce z lokality Karlshafen v Německu byl expanzní tlak roven hodnotě  $0,1 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Z osmi typů testovaných pískovců dosahoval tlak u tohoto typu nejvyšších hodnot, tato skutečnost souvisí s velikostí pórů, jejichž průměrná hodnota dosahovala  $0,088 \mu\text{m}$ . Nejnižších hodnot expanzního tlaku –  $0,028 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  vykazoval naopak pískovec z lokality Uder s největší průměrnou velikostí pórů –  $5,374 \mu\text{m}$ . Neméně důležité je složení pískovce. Z pískovců jsou na přirozené

změny v RV a teplotě náchylnější ty obsahující zrna jílových minerálů [61]. Na atomové úrovni je mechanismus expanze opět způsoben odpudivými silami mezi zrny. Při testování hygrické roztažnosti pískovce obsahujícího jílové minerály se zkušební těleso kamene chovalo dle očekávání, při absorpci vodní páry expandovalo a při vysoušení se naopak smršťovalo. Opačný trend však nastal při adsorpci vodní páry zkušebním tělesem obsahujícím NaCl – při vyšší relativní vlhkosti (89 – 91 %, tzn. nad rovnovážnou relativní vlhkostí NaCl) se těleso smršťovalo. Při cyklických změnách relativní vlhkosti se navíc rozdíly v dilataci prohlubovaly. Výsledné projevy dilatace v přítomnosti NaCl roztoku v porézním systému lze přisoudit ztenčení difúzní části elektrické dvojvrstvy na povrchu jílových minerálů díky zeslabení odpudivých sil mezi vrstvami jílu [62].

Na obr. 1.18 je schéma zobrazující základní mechanismy transportu vlhkosti. Při postupném zavlhčování suchého materiálu dochází nejprve k adsorpci molekul vody na povrch póru (obr. 1.18a) až do té doby, než dojde k vytvoření souvislé tenké vodní vrstvičky. Řídícím transportním mechanismem je v tomto případě difúze. Se vzrůstající vlhkostí se i vrstva vody kolem póru zvětšuje a vliv přebírá tok – druhý a mnohem více efektivní transportní mechanismus (obr. 1.18d). Při dalším zvyšování obsahu vody v materiálu jsou hlavním řídícím mechanismem transportu vlhkosti uvnitř porézního prostoru kapilární síly, které působí v pórech o velikosti do  $10^{-3}$  m. Kapilární vzlínavost je výsledkem poměru mezi povrchovým napětím kapaliny a adsorpčními silami stěn pórů (polárními minerálními povrchy). V porézním prostoru se s postupnou vzrůstající vzdušnou vlhkostí vlivem kapilární kondenzace zaplňují nejprve menší póry, neboť nad více zakřivenou plochou je tlak vodních par menší dle Kelvinovy rovnice 1.11.

$$\ln \frac{(P)}{(P_0)} = - \frac{\delta}{RT\rho r} \quad (1.11)$$

Kde  $P$  a  $P_0$  představuje tlak nasycené páry pro zakřivené a pro rovinné rozhraní,  $\delta$  a  $\rho$  je povrchové napětí vody a hustota vody a  $r$  je poloměr kapiláry. Výška dosahu vody ve zdivu způsobená kapilárním vzlínáním závisí na geometrii pórového prostoru použitého stavebního materiálu. Z Jurinova



**Obrázek 1.18:** Vývoj transportu vody v pórech při absorpci vlhkosti: a – difúze páry a počínající adsorpce, b – difúze páry, vznikají vrstvičky vody na povrchu pórů, c – difúze páry, dochází ke kapilární kondenzaci, d – difúze páry, povrchová difúze, kapilární tok, e – kapilární tok v nesaturovaném tělese, f – kapilární tok v plně saturovaném tělese vodou. Převzato z [13].

zákona 1.12 vyplývá, že čím jsou póry užší, tím je i vyšší dosah zavlhčení kapalnou vodou.

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r} \quad (1.12)$$

Kde  $\rho$  představuje povrchové napětí kapaliny,  $\theta$  úhel smáčení mezi kapalinou a povrchem póru,  $\rho$  je hustota vody,  $g$  je gravitační zrychlení a  $r$  je poloměr póru. Důležitou charakteristikou pro každý stavební materiál je jeho sorptivita, tedy schopnost materiálu absorbovat a transportovat kapalnou vodu pomocí kapilárních sil. Při popisu akumulace a transportu vody porézním materiálem se využívají dva významné parametry – koeficient absorpce vody  $A$  a součinitel vlhkostní vodivosti  $\kappa$  [65].

Při modelování procesu akumulace a transportu solného roztoku například v pískovci s využitím Bear-Bachmatova difúzně-advektivního modelu je potřeba nejprve dobře naměřit vstupní podmínky, jakými jsou: koncentrace soli ve vodě, koncentrace soli v porézním tělese, obsah vlhkosti v tělese, součinitel vlhkostní vodivosti materiálu a difúzní koeficient solného roztoku. Materiálové

charakteristiky spojené s transportem vody a vodní páry v porézním tělese se stanovují na základě nasákavosti zkušebních těles vodou a pomocí hmotnosti vodní páry difundující skrze porézní prostor zkušebního tělesa. Akumulaci vody v tělese lze popsat na základě adsorpční izotermy a retenční křivky vody získané ze změny hmotnosti tělesa při různé relativní vlhkosti a ze změny hmotnosti tělesa kapilárně saturovaného vodou při odsávání v tlakové komoře. Hlavní charakteristika spojená s koncentrací soli v porézním prostoru tělesa – vazebná izoterma soli byla stanovena pomocí měření rozdílu v koncentraci roztoku na počátku experimentu a na konci po ustálení rovnováhy mezi roztokem v porézním prostoru a volným roztokem v nádobce s tělesem. Transportní parametry solného roztoku v pískovci lze stanovit na základě inverzní analýzy naměřených vlhkostních profilů a koncentračních profilů soli [18]. V každém pískovci se liší jednak objem fyzikálně adsorbovaných či chemicky vázaných iontů solí z roztoku a jednak vazebné izotermy pro různé soli. Například ve zkušebních tělesech vyrobených ze mšenského pískovce pocházejícího z lomu nedaleko od obce Mšené-lázně se při nízkých koncentracích více váží dusičnany než chloridy. Chloridy se začínají v porézním prostoru významněji vázat až při koncentracích vyšších než  $35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a jejich objem se lineárně zvyšuje se zvyšující se koncentrací volných  $\text{Cl}^-$  iontů v roztoku. Dusičnany naopak dosahují svého maximálního vazebného potenciálu při koncentracích  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a průběh křivky tak odpovídá průběhu Langmuirovy vazebné izotermy. Rozdíl v průběhu vazebných izoterem pro dusičnany a chloridy je zřejmě výsledkem fyzikálně-chemické podstaty vazby na stěny pórů [18].

Stück a kol. [66] provedli výzkum vlivu pórového prostoru, struktury a obsahu jílu na transport vlhkosti ve třech typech německých pískovců (Bentheim, Karlshafen, Sander). V pískovci Bentheim s nízkým obsahem kaolinitu a s vysokou porozitou s vysokým zastoupením kapilárních pórů byl překvapivě zjištěn nejnižší obsah vody. Tento fakt je nejspíše způsoben vysokým podílem velkých kapilárních pórů, který zpřičňuje značně snadné a rychlé vysychání materiálu a tedy permanentně nízký obsah vody v pórech. Pískovec z lokality Karlshafen je charakteristický vysokým obsahem jílových minerálů ze skupiny smektitů a z tohoto důvodu byla pro něho zjištěna vysoká sorpční kapacita, ale naopak vysoká rezistence vůči pronikání vodní páry a s touto vlastností spojená pomalá rychlost vysychání pískovce. Pískovec Sander obsahující jílovitou základní hmotu a porézní prostor s různou distribucí pórů vykazoval nejvyšší retenční charakteristiky pro kapalnou vodu, nicméně kolísání obsahu vlhkosti s měnícími se okolními podmínkami během roku z něj činí náchylný

kámen přednostně vůči fyzikálnímu zvětrávání. V pískovci Karlshafen a Sander byla během vysoušení pozorována vyklenutá zóna výparu, která je spojena se vznikem poškození v důsledku krystalizace solí nebo ledu.

Pískovec využitý při stavbě kostela San Mateo v Tarifě ve Španělsku je charakteristický nízkou porozitou, nicméně vysokým podílem mikropórů menších než  $1\ \mu\text{m}$ . Hlavním mechanismem zvětrávání je bobtnání a smršťování jílových minerálů (skupiny chloritu a smektitu) tvořících tmel nebo základní hmotu pískovce. Celý proces degradace navíc zintenzivňuje orientace bazálních rovin jílových minerálů, které jsou rovnoběžné se sedimentačními vrstvami pískovce. Obě skutečnosti způsobují vznik větších pórů a trhlin o velikosti mezi 10 a  $50\ \mu\text{m}$ , které přispívají ke značnému zvýšení otevřené porozity [67].

Na základě rešerše literatury jsou vůči degradaci obecně náchylnější pískovce s vysokými retenčními schopnostmi, neboť zadržování vlhkosti v systému způsobuje škodlivou hydrickou či hygrickou roztažnost a také může docházet k difúzi iontů solí hlouběji do porézní struktury, kde poté při vhodných podmínkách mohou krystalizovat. Nicméně pískovce, které snadno a rychle vysychají, mohou daleko rychleji akumulovat ionty rozpuštěné ve vodě, což může vést k rychlé tvorbě solné krusty na povrchu a následné krystalizaci pod ní. Klíčovým parametrem je proto kvantitativně určit objem a rychlost transportu vodní páry a vody uvnitř porézního tělesa obsahujícího sůl a odhadnout tak následné jevy jako transport, rozpouštění a krystalizaci solí [68].

### 1.3.2 Mechanické vlastnosti pískovců v kontaktu s vlhkostí

Pískovce lze zařadit mezi kvazikřehké materiály, na jejichž mechanické vlastnosti má vliv celá řada proměnných. Mezi nejvýznamnější patří jistě stupeň zvětrání horniny, porozita, obsah vlhkosti, vrstevnatost a přítomnost nespojitostí, tzn. například trhlin. Pevnost hornin je jeden z nejvýznamnějších parametrů sloužící pro klasifikaci a pro posouzení vhodnosti kamene jako stavebního materiálu. Obecně platí, že pevnost hornin v tlaku je zpravidla o dost vyšší než pevnost v tahu. V následující tabulce je uvedeno porovnání pevností v tlaku a v tahu ohybem některých pískovců z ČR. Pro porovnání jsou dále uvedeny i hodnoty pevností zkušebních těles saturovaných vodou v tabulce 1.3 [21].

Pískovec	Vysušené vzorky	–	Saturované vzorky	–
–	$R_m$ , tlak [MPa]	$R_m$ , tah [MPa]	$R_m$ , tlak [MPa]	$R_m$ , tah [MPa]
Hořický	23, 59	3, 06	22, 76	1, 8
Petřínský	19, 37	2, 72	12, 96	1, 06
Nehvizdy	7, 93	0, 68	12, 54	0, 33

**Tabulka 1.3:** Rozdíly pevnosti v tlaku ( $R_m$ , tlak) a v tahu za ohybu ( $R_m$ , tah) u vzorků suchých a saturovaných vodou. Převzato z [21].

Rozdíl v pevnosti v tlaku u vzorku Nehvizdy je zřejmě dán heterogenní strukturou tohoto pískovce. Na mechanické vlastnosti má velký vliv porozita pískovce, pevnost v tlaku lze vypočítat dle empirického vztahu 1.13 pro pískovce s porozitou  $\phi$  pohybující se od 2 do 33 % a platí pouze v intervalu pevností od 2 do 360 MPa.

$$R = 277 \exp(-10\phi) \quad (1.13)$$

Výše uvedený vztah je notně zjednodušující, se značnými chybami od  $\pm 10$  do  $\pm 30$  MPa. Pro přesnější stanovení pevnosti v tlaku je potřeba uvažovat i další vlastnosti, například druh minerálů a povahu základní hmoty či tmelu [69]. Rychlost růstu trhliny a faktor intenzity napětí (tj. pole napětí v materiálu v blízkosti kořenu trhliny), tedy lomové parametry důležité při charakteristice lomové houževnatosti materiálu, jsou následovně ovlivněny přítomností vlhkosti v porézním systému horniny : se zvyšující se vlhkostí se až o několik řádů zvyšuje rychlost šíření trhliny a klesá hodnota faktoru intenzity napětí  $K$ . Ve studii Nara a kol. [70] souvisel poklesu hodnoty  $K$  s nárůstem vlhkosti (dosažená hodnota 92 % RV) a se složením pískovce samotného, například pro pískovce s vyšším obsahem jílu klesla hodnota  $K$  o 50 %, zatímco pro pískovec s malým podílem jílu pouze o 20 %. V pískovci dochází k šíření trhliny většinou podél hranic mezi zrny křemene, nicméně pokud jsou přítomna zrna jílu, mohou se trhliny šířit i přes ně. Průběh pomalého (subkritického) šíření trhliny bude tedy v pískovci záviset především na vlastnostech jílu a rozhraní mezi zrny. Významnou roli hrají též vlastnosti kapaliny v porézním systému horniny. Opět Nara a kol. [71] studovali vliv přítomnosti roztoku



elektrolytu (NaCl) ve dvou typech pískovců na subkritický růst trhliny. V pískovci Shirahama, obsahujícím na rozdíl od druhého testovaného pískovce více jílových minerálů, docházelo při koncentracích elektrolytu nižších než  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  k nárůstu hodnoty faktoru intenzity napětí  $K$  a k poklesu rychlosti šíření trhliny, zatímco při koncentracích vyšších než  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  byl trend obou parametrů opačný. V pískovci typu Berea se oba parametry chovaly nezávisle na koncentracích elektrolytu. Vývoj chování pískovce Shirahama zřejmě souvisí s obsahem jílových minerálů, na jejichž povrchu se vlivem zvyšující se koncentrace elektrolytu ztenčuje elektrická dvojevrstva a dochází tak k poklesu odpudivých sil mezi povrchy a tím i k poklesu rychlosti šíření trhliny, ale jen do koncentrace  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při koncentraci nad  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  má vliv na zvýšení rychlosti šíření trhliny jiný jev a to vznik mikrotrhlin na hranicích mezi zrny jílových minerálů a zrny ostatních "pevných" minerálů (křemen a živec) v důsledku shlukování zrn jílu díky ztenčené elektrické dvojevrstvě na povrchu.

Feucht a Logan [72] zkoumali vliv roztoků elektrolytů na smykovou pevnost pískovce obsahujícího 90 % křemenných zrn a 7 % jílových minerálů. Zjistili, že přítomnost čisté vody a nízké koncentrovaného roztoku NaCl ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) způsobuje pokles v pevnosti o 33 %. Vzorky pískovce nasycené roztokem NaCl o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  vykazovaly naopak daleko vyšší pevnost než v předchozím případě, ztráta oproti suchým vzorkům se pohybovala kolem 13 % z původní smykové pevnosti. Obdobně vykazovaly zvýšenou pevnost i vzorky saturované roztokem solí dvojmocných iontů ( $\text{CaCl}_2$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Zkušební tělesa saturovaná roztokem o vysoké koncentraci  $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NaCl ztratily 41 - 46 % ze své původní pevnosti v suchém stavu. V případě použití roztoku s dvojmocnými ionty poklesla hodnota pevnosti o 52 %.

Poškození zkušebních těles pískovce díky krystalizaci solí má za následek snížení mechanické odolnosti kamene. Zkušební tělesa pískovce podrobená 60-ti cyklům rozpouštění a krystalizace soli vykazovala značný pokles hodnot pevnosti v tlaku a elastického modulu. Na základě těchto výsledků autoři Marques a kol. [73] odvodili vztah 1.14 pro pokles pevnosti v tlaku  $\sigma_{Nc}$  pískovce v závislosti na počtu krystalizačních cyklů

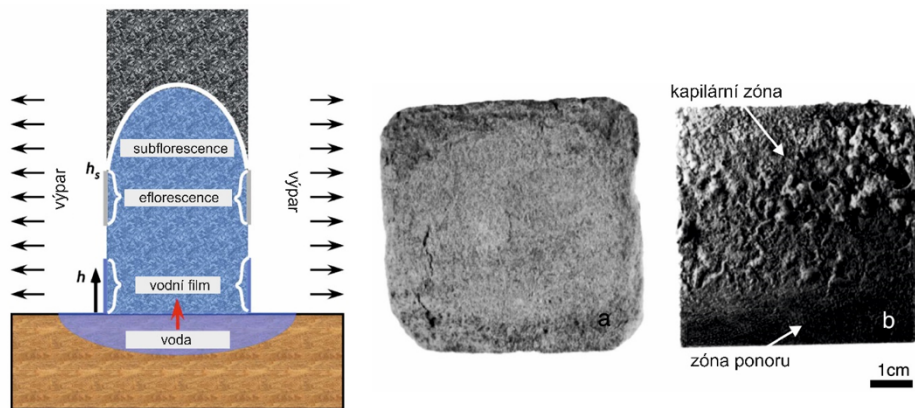
$$\sigma_{Nc} = \alpha(1 - \epsilon)\sigma_c \quad (1.14)$$

kde  $\sigma_{Nc}$  je počáteční pevnost v tlaku před zasolovacími cykly, index  $Nc$  je počet cyklů,  $\epsilon$  je degradační parametr (pro testovaný typ pískovce je roven hodnotě 0 při monotónním měření pevnosti v tlaku a 0,15 při testování cyklickém) a  $\alpha$  udává degradační index, který lze vypočíst dle  $\alpha = \exp(\psi Nc)$ , kde  $\psi$  představuje další degradační parametr pro testovaný pískovec roven hodnotě  $-0,014$ .

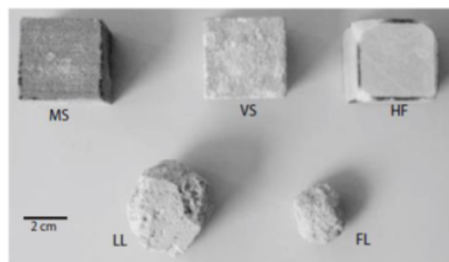
### 1.3.3 Testování odolnosti pískovců vůči působení solí

Při testování odolnosti kamene vůči působení solí se používají normované zkušební metody – například česká ČSN EN 12370. Testovací tělesa kamene (krychle o hraně délky 4 cm se nejprve vysuší při teplotě 105 °C dokud není dosaženo konstantní hmotnosti a poté se ponoří do 14 % roztoku dekahydrátu síranu sodného (mirabilitu), kde se nechají po dobu 2 hodin nasáknout roztokem. Poté jsou vyjmuty a znovu sušeny v sušárně. Celý cyklus zavlhčování a vysoušení se opakuje 15x. Při vysoušení vzniká v porézním prostoru kamene thenardit, který se po opětovném zavlhčení roztokem rozpouští a dochází k rychlé následné krystalizaci mirabilitu, tento mechanismus má silný poškozující účinek. Nicméně mnohem lépe odpovídají realitě zkoušky, které však nejsou normované, v nichž jsou zkušební tělesa ponořena do roztoku soli jen částečně a následné vzlínání roztoku do porézní struktury tělesa a výpar na povrchu ovlivňuje nejen krystalizaci soli samotné ale i její distribuci v porézním tělese [15]. Schematický náhled vzlínání roztoku do kamene v krystalizačním testu s částečným ponořením tělesa je a obr. 1.19.

Odolnost kamene vůči zasolení je dána zejména jeho porozitou a mechanickými vlastnostmi. Čím vyšší má kámen pevnost, tím je odolnější vůči působení krystalizačního tlaku solí. Například Angeli a kol. [16] testovali odolnost 5 různých typů kamenů s různou porozitou a tahovou pevností vůči krystalizaci síranu sodného dle normy EN 12370. Nejdolněji se projevovaly pískovce s nízkou porozitou (VS - 4,6 a MS - 5,2 %) a velmi vysokou tahovou pevností (VS - 15 a MS - 16 MPa, zatímco zkušební tělesa vápenců s vysokou porozitou (LL - 17 a FL - 36,1 %) a relativně nízkou tahovou pevností (LL - 4,2 a FL - 1,5 MPa se téměř rozpadla (obr. 1.20). Hodnoty porozity a tahové pevnosti prvního pískovce zprava (HF) na obr. 1.20 dosahují 4,6 % a 5,2 MPa.



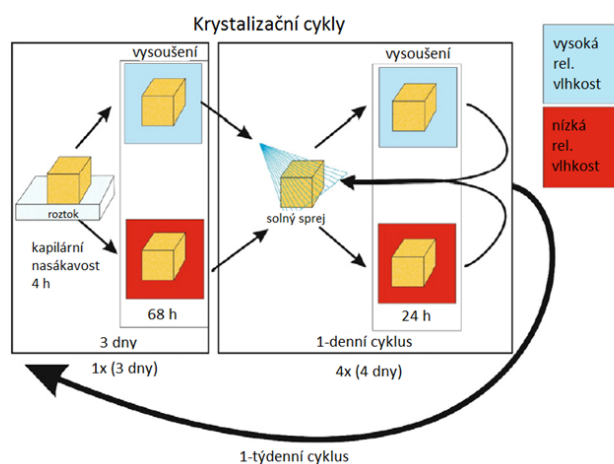
**Obrázek 1.19:** Vlevo: Schematický náčrt kapilárního vztlínání roztoku do struktury kamene a jeho následný výpar. Převzato z [14]. Vpravo: Rozdíly ve vzhledu vzorků pískovce **a** – zcela ponořeného v solném roztoku, **b** – podrobeného kapilární nasákovosti. Převzato z [15].



**Obrázek 1.20:** Vzhled zkušebních těles vápenců a pískovců s různou porozitou a mechanickou odolností po krystalizačním testu. Převzato z [16].

Poškození kamene způsobené krystalizací solí tedy závisí na volbě podmínek, při kterých je test prováděn. Například experiment Menendéz a Petráňové [17] byl založen na porovnání míry poškození zkušebních těles 3 typů vápenců ve vztahu ke složení roztoků a k relativní vlhkosti a teplotě. Za účelem co nejlépe vystihnout reálné podmínky byly využity nestandardní testy (viz. obr. 1.21) s opakovanými cykly trvajících 1 týden, během kterého byla zkušební tělesa nejprve částečně ponořena do solného roztoku a následně během 4 dnů 4x impregnována sprejem solného roztoku s následným vysoušením při pokojové teplotě jedné sady vzorků při nízké RV (45 %) a druhé sady při vysoké RV (90 %). Celkový počet 1 týdenních cyklů se vzorky vysoušenými při pokojové teplotě se rovnal 12-ti. Dále byl proveden tentýž experiment ještě celkem 4x,

jediným rozdílem oproti předchozímu byla teplota vysoušení zkušebních těles, která se rovnala 50 °C. Po provedení veškerých 1 týdenních cyklů byly všechna tělesa vystavena 15-ti dvoudenním cyklům a posléze 20-ti dvoutýdenním cyklům s pravidelně se střídající relativní vlhkostí z 45 % na 90 % při 20 °C. Poškození zkušebních těles bylo vyšší v případě použití roztoků obsahujících pouze jeden typ soli (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O nebo CaSO<sub>4</sub>) po aplikování 1-týdenních cyklů s konstantními podmínkami. Po testech při měnící se relativní vlhkosti naopak vykazovaly vyšší poškození vzorky impregnované směsným roztokem solí. Navíc byla tato tělesa více poškozená než po provedení krystalizačních 1-týdenních cyklů. Tato skutečnost souvisí zřejmě s komplexní změnou teploty a relativní vlhkosti pro směsné roztoky solí [5, 74].



**Obrázek 1.21:** Schéma krystalizačního experimentu provedeného [17].

Pro poškození kamene je důležitý vznik trhlin limitujících pevnost. Takovéto trhliny mohou vzniknout v případě, že dochází k prorůstání krystalu/krystalů porézním prostorem, tedy v případě, kdy je přesycení roztoku dostatečně velké vzhledem ke krystalizující fázi [3, 22]. Takováto situace vzniká při testování odolnosti porézních stavebních materiálů síranem sodným. Při zavlhčovacím cyklu dojde během krátkého časového úseku v důsledku rozpouštění vykrytalizovaného thenarditu ke vzniku vysoce přesycených roztoků vůči mirabilitu, jehož následnou krystalizací ve velkém objemu zkušebního tělesa dojde k vývinu napětí schopného způsobit vznik pevnost limitujících trhlin. V reálných podmínkách však většinou k tomuto procesu nedochází, neboť při výparu roztoku z porézního prostoru se přesycené roztoky tvoří v blízkosti povrchu kamene. Vznikají tak menší trhliny, k jejichž šíření je potřeba dalšího

přesycení [3, 75]. Poškození se tedy odvíjí od množství a velikosti trhlin šířících se sice velkým, ale lokalizovaným napětím.



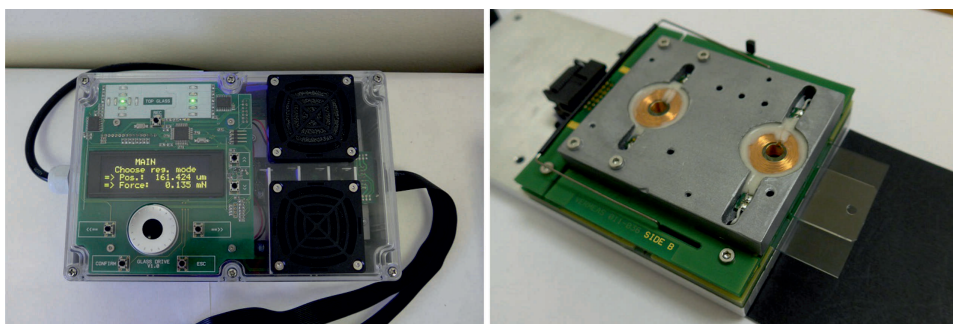
## Kapitola 2

### Metody zpracování

#### 2.1 Zařízení pro měření síly vyvíjené rostoucím krystalem soli

Za účelem stanovení krystalizačních tlaků solí bylo zkonstruováno unikátní velmi přesné a citlivé zařízení umožňující měřit sílu generovanou rostoucím krystalem obr. 2.1. Zařízení bylo posléze registrováno jako užitný vzor č. 32322. Zařízení v sobě kombinuje princip magneticky vyvažovaných vah, kapacitního snímače vlastní výroby a dvouramenné páky. Konstrukce byla dále ovlivněna nutností umožnit pozorování měřeného vzorku pod mikroskopem v průběhu celého měření a dále potřebou možnosti vyjmutí skleněných měřících desek za účelem čištění.

Schematicky je zařízení zobrazeno na obr. 2.2. V stacionárním rámu je umístěno spodní sklo, které lze dle potřeby vyjmout. Na toto sklo se vkládá sklo pohyblivé, které slouží jako volně ložená dvouramenná páka a jehož pozice je v průběhu experimentu snímána. Ve stacionárním rámu jsou umístěny 4 elektromagnety, které působí na permanentní neodymové magnety vlepené ve skle pohyblivém a umožňují tak přesně řídit pozici volně loženého skla. Pozice skla je monitorována pomocí snímače náklonu tvořeného soustavou

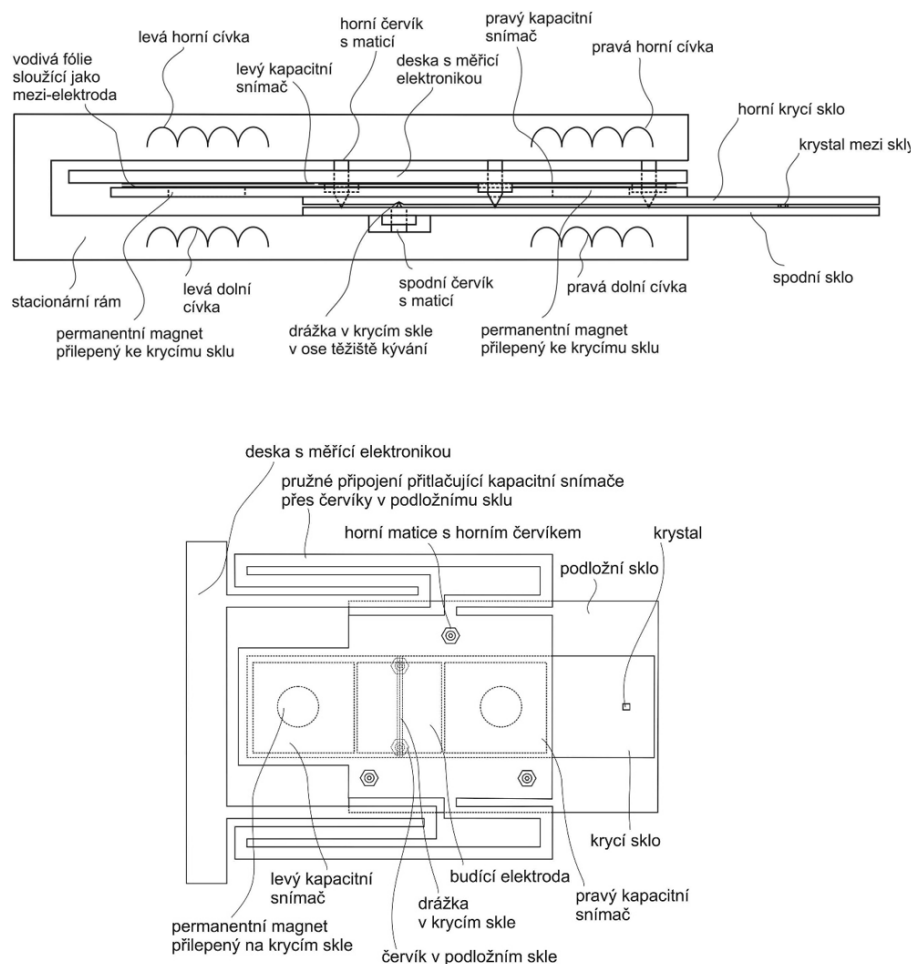


**Obrázek 2.1:** Snímky velmi citlivého siloměru pro měření síly vyvíjené rostoucím krystalem soli.

vzduchových kondenzátorů. Během náklonu skla dochází ke změnám kapacit na krajních kondenzátorech, čehož využívá měřící elektronika a dopočítává tak vzdálenost obou konců páky od měřící desky. Vzdálenost pak je převedena na vzdálenost delšího pravého ramene pohyblivého skla od podložního skla v místě aplikace roztoku. Správné umístění horního skla na spodní je indikováno zeleně svítícími diodami (viz. obr. 2.1 vlevo). Mezi oběma skly je mezera, která je pomocí kapacitních snímačů a elektromagnetů udržována na hodnotě 0,5 mm. Na počátku experimentu je mezi horní a spodní mikroskopické sklo kápnut roztok soli a průběh krystalizace je monitorován pod mikroskopem. Jakmile dojde k přesycení v kapce roztoku způsobeném vypařováním kapaliny, nastává nukleace a růst krystalu, který pokračuje až do doby, než se všechno roztok odpaří. Při kontaktu krystalu a horní části skla dochází k působení krystalizační síly a horní kyvné sklo se začne nepatrně vychylovat z předem nastavené pozice. Kapacitní snímače a elektromagnety započnou horní sklo vracet zpět do původní nastavené polohy  $500 \pm 2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$  a horní sklo tak začne působit proti růstu krystalu, přičemž síla potřebná k překonání krystalizační síly krystalu soli je monitorována. Citlivost zařízení je velmi vysoká, pozici měří na úrovni nm a síla je monitorována na úrovni  $\mu\text{N}$ . Zařízení snímá pozici a sílu vždy po 1 s. Přesnost měření byla ověřována pomocí certifikovaného závaží o váze 1 g, které by mělo generovat sílu o velikosti přibližně 10 mN. Vzdálenost mezi oběma skly byla nastavena na  $500 \pm 5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$  a síla potřebná pro udržení vzdálenosti obou skel po přiložení závaží byla monitorována (bez přítomnosti kapky vody či roztoku). Naměřená síla odpovídala  $11 \pm 0,5 \text{ mN}$ . Experimenty s růstem solí byly prováděny také za vyšší relativní vlhkosti, proto byla spolehlivost zařízení, která může být při vyšších RV ovlivněna, otestována i v podmínkách 30 a 60



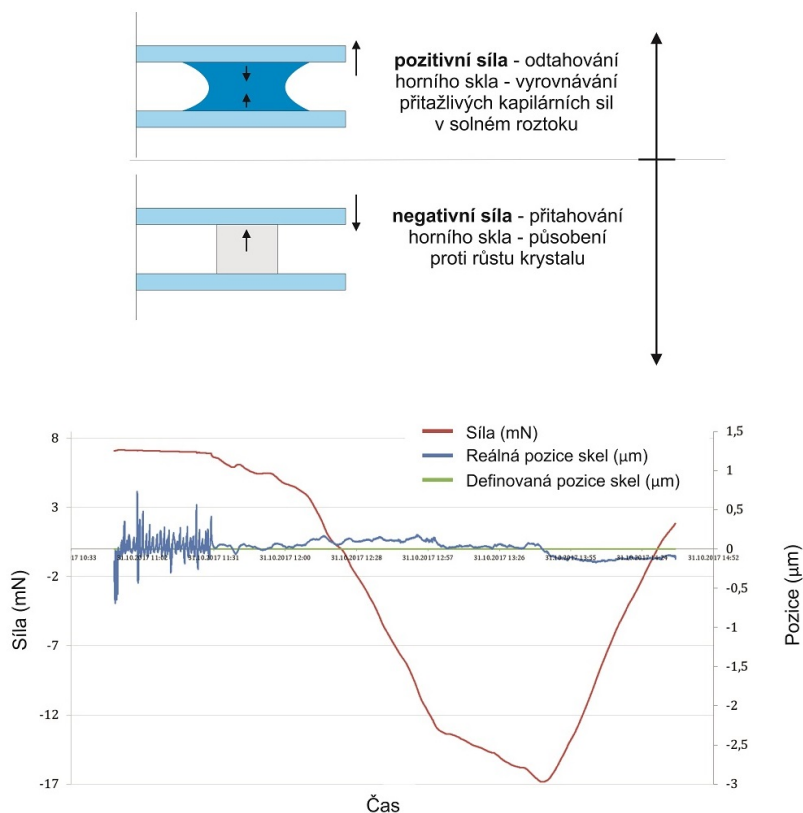
% RV. Výsledky při 30 a 60 % RV byly podobné, pozice oscilovala v rozmezí 200 nm kolem rovnovážné polohy.



**Obrázek 2.2:** Schematický náčrt konstrukce zařízení.

V průběhu experimentu až do doby, než se krystal dotkne horního skla, působí v roztoku přitažlivé kapilární síly, které přístroj vyvažuje pozitivní silou, tedy odtažováním horního skla od spodního. Při kontaktu krystalu a horního skla se síla započne přesouvat do negativních hodnot a sklíčko je tak přitahováno směrem dolů a působí proti růstu krystalu. Pro lepší ilustraci je průběh vyvažování skla a typický trend záznamu ze zařízení znázorněn na obr. 2.3. Červená křivka zde znázorňuje průběh síly v mN. Modrá křivka znázorňuje pozici horního kyvného skla v  $\mu\text{m}$ , při působení kapilárních sil v roztoku je pozice skla vychylována v pravidelných oscilacích pohybujících se v rozmezí  $\pm 250$  nm. Po kontaktu krystalu a skla se oscilace podstatně utlumí a síla se

započíná snižovat až do doby, než pozice horního skla klesne pod definovanou hodnotu (v obr. 2.3 je reprezentována zelenou úsečkou totožnou s osou x, tedy pozice v bodě 0 odpovídající mezeře o velikosti 0,5 mm). V okamžiku poklesu pod nastavenou mez odpovídá hodnota minimální síly maximální síle krystalizace. Autorka disertační práce se zaměřila na detekci síly rostoucích krystalů chloridu sodného a síranu sodného.

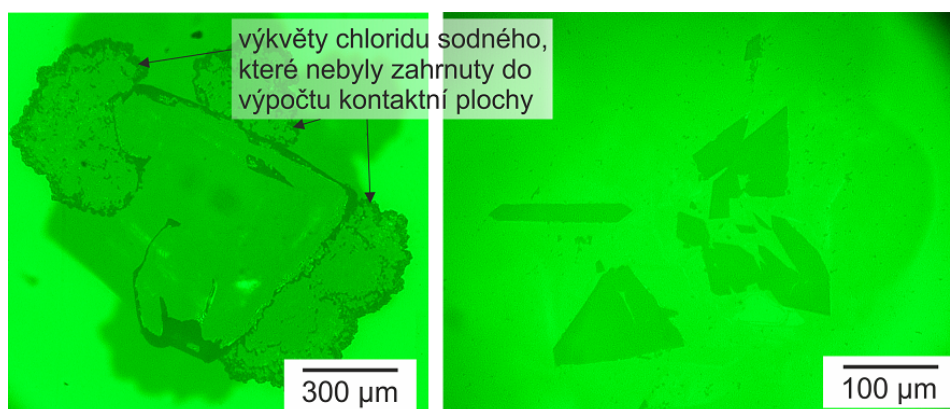


Obrázek 2.3: Záznam ze zařízení pro měření síly.

## 2.2 Měření kontaktní plochy krystalu pomocí mikroskopických metod

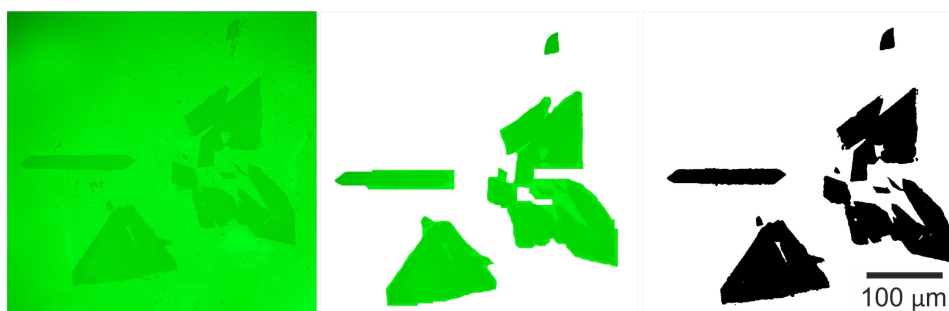
### 2.2.1 Optická mikroskopie

Růst krystalů a výsledné kontaktní plochy soli a skla byly studovány pomocí digitálního mikroskopu Hirox KH 7700 (Hirox, Japonsko), jehož konstrukce umožnila přímo vložit měřicí část zařízení pod objektiv a studovat tak dynamiku růstu krystalu a kontaktních ploch z roztoku. Typická morfologie krystalu chloridu sodného pod zatížením a jeho kontaktní plocha je na obr. 2.4 vlevo. V případě síranu sodného tvořila kontaktní plocha převážně mnohoúhelníky (viz. obr. 2.4 vpravo). Snímky z optického mikroskopu byly analyzovány v komerčním freeware ImageJ [76]. Snímky byly nejprve upraveny mediánovým filtrem pro odstranění nežádoucího šumu. Poté byly oříznuty, tak aby na snímku zaujímal vždy co největší plochu kontakt. Snímek byl převeden na stupně šedi a následně bylo aplikováno prahování a vybrán rozsah hodnot ve stupních šedi, tak aby pokryl právě intenzitu šedi kontaktní plochy. Naprahovaný obrázek byl převeden na binární obraz a z histogramu odečten počet pixelů, které zaujímá kontaktní plocha 2.5.



**Obrázek 2.4:** Kontaktní plochy krystalu chloridu sodného a síranu sodného z optického mikroskopu Hirox.

V prvé řadě byly identifikovány veškeré kontaktní plochy krystalu, které jsou schopny přenášet tlak, tj. z pevné části krystalu a nikoliv kontaktní plochy



**Obrázek 2.5:** Postup prahování v programu ImageJ.

výkvětů (viz. obr.2.4). Ze snímků byly tedy vybrány oblasti kontaktů, které byly následně proloženy mediánovým filtrem s radiem 2,0 pixelů za účelem odstranění šumu a rozloženy do RGB. Následně byl vybrán zelený kanál již převedený na stupně šedi a z něho byl vytvořen binární obrázek sloužící pro určení počtu pixelů kontaktní plochy. Z počtu pixelů a plochy jednoho pixelu (získané z rozlišení snímku) byla vypočtena kontaktní plocha  $A$ . Krystalizační tlak byl stanoven dle rovnice 2.1.

$$\text{tlak (MPa)} = \frac{|F|}{A} \quad (2.1)$$

### ■ 2.2.2 Nanoindentace, interferometrie v bílém světle a SEM

Rozlišení optického mikroskopu je limitováno vlnovou délkou viditelného světla a nedokonalostmi čoček a proto se v něm kontakt krystalu a skla jeví jako plocha hladká. Nicméně ze studií (např. [6, 77]) vyplývá, že kontaktní plocha vykazuje jistou drsnost a tvoří ji jednotlivé asperity o velikosti od několika nanometrů do několika mikrometrů. Tato skutečnost vedla autorku k mapování plochy také jinými metodami a to: 1) kontaktní metodou nanoindentace, 2) bezkontaktně pomocí interferometrie v bílém světle, 3) bezkontaktně pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a 4) bezkontaktně pomocí laserové konfokální mikroskopie.

Při studium kontaktní plochy pomocí nanoindentoru byly krystaly solí opatrně odděleny od skla a na podložce vloženy do nanoindentoru Hysitron Ti 700 series (Bruker, USA). Princip měření byl založen na dotykovém mapování

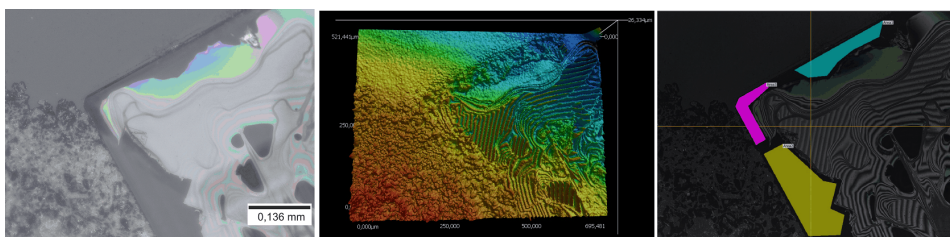
hrotem, který v nastavených krocích přejížděl po povrchu krystalu. Zmapováno bylo takto celkem 6 oblastí o celkové ploše  $210 \mu\text{m}^2$ .

Kontaktní plochy krystalu byly též pozorovány bezkontaktně v interferometru Zygo NewView 7200 (metoda interferometrie v bílém světle). Silná interference mikroskopického skla bohužel nedovolila pozorovat přímo kontaktní plochu krystalu pod mikroskopickým sklem, a proto byl krystal chloridu sodného opět opatrně oddělen a přilepen na podložku.

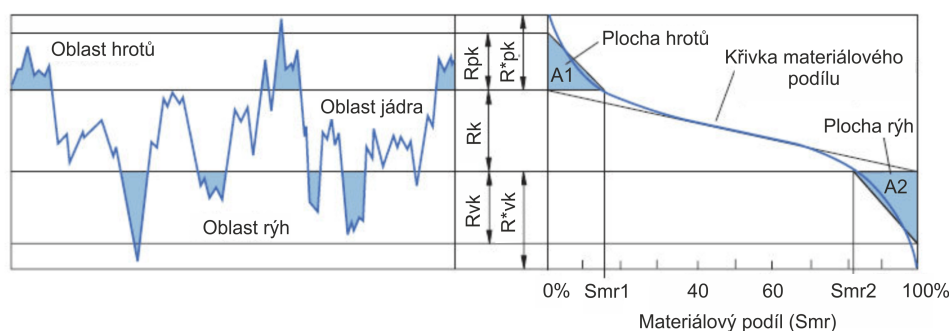
Skenovací elektronový mikroskop Mira II LMU umožňuje pozorování objektů ve velmi vysokém rozlišení dosahujícím úrovně až 1 nm. Krystaly solí byly jako v přechozích případech opatrně odděleny od skla a přilepeny na hliníkový držák. Každý krystal byl poté pokoven tenkou vrstvou zlata v naprašovačce (Bal-Tec SCD 500) z důvodu zajištění dostatečné vodivosti a vložen do SEM. V elektronovém mikroskopu závisí velikost stopy primárního svazku elektronů na zvoleném urychlovacím napětí a vzdálenosti objektu od objektivu. Také platí skutečnost, že čím je urychlovací napětí vyšší, z tím větší hloubky pod povrchem je signál sekundárních elektronů emitován. Bohužel toto nastavení zkresluje topografii povrchu a eliminuje tak nejjemnější nerovnosti. Pro dostatečné rozlišení bylo jako kompromis zvoleno urychlovací napětí 15 kV.

### 2.2.3 Laserová konfokální profilometrie

Nevýhodou výše uvedených technik je nutnost oddělení krystalu od kontaktního skla, kdy může dojít k poškození a odtržení částí kontaktní plochy. Laserový konfokální mikroskop VK-X1000 (Keyence, Belgie) umožňuje přímé pozorování tvaru kontaktní plochy pod mikroskopickým sklem. Pro studium bylo vypěstováno celkem 12 krystalů chloridu sodného a síranu sodného a kontaktní plochy každého z nich byly měřeny přímo přes mikroskopické sklo, na kterém krystaly solí vyrostly. Po detekci kontaktní plochy byly vytvořeny 3D mapy a vybrány oblasti vhodné pro analýzu drsnosti, obr. 2.6. Důležitý parametr v posuzování drsnosti kontaktní plochy představuje tzv. redukovaná výška hrotů (Rpk), která odpovídá průměrné velikosti hrotů nad křivkou materiálového podílu. Z naměřených parametrů byl nejdůležitější tzv. Smr1 popisující procentuální zastoupení píků nad jádrem profilu. Pro lepší pochopení jsou jednotlivé parametry graficky znázorněny na obr. 2.7.



**Obrázek 2.6:** Analyzovaná plocha a 3D mapa kontaktní plochy krystalu chloridu sodného.



**Obrázek 2.7:** Křivka materiálového podílu.

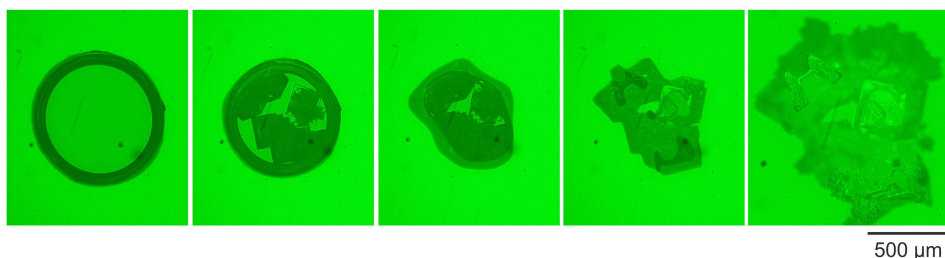
### 2.3 Měření síly vyvíjené rostoucím krystalem soli

Před každým experimentem byla nejprve vyjmuta skla z měřicího zařízení a pečlivě vyčištěna demineralizovanou vodou. Po oschnutí bylo nejprve vloženo do měřicího zařízení spodní sklo sloužící jako základna a až poté sklo horní, které musí být velmi přesně vloženo, tak aby docházelo k jeho správnému balancování pomocí magnetických sil. Správné vložení je na měřicím zařízení indikováno zelenými diodami. Konstrukce zařízení umožňuje poté zdvihnout horní pohyblivé sklo do takové polohy, aby vznikla dostatečná mezera pro umístění kapky roztoku. Z destilované vody a krystalů soli byl poté připraven nasycený roztok a kapka roztoku (cca  $0,2 \mu\text{l}$ ) kápnuta pomocí pipety. Na tuto kapku bylo opatrně přiloženo horní pohyblivé sklo, tak aby se dotklo roztoku, ale nedocházelo již na počátku experimentu k nežádoucím oscilacím a mezera mezi skly byla nastavena na  $0,5 \text{ mm}$ . V každém roztoku na počátku převládají přitažlivé kapilární síly, které přitahují obě skla k sobě. Kapilarita je v zařízení balancována vývinem magnetické síly, která odtahuje horní sklo

od spodního.

### ■ 2.3.1 Síla vyvíjená rostoucím krystalem chloridu sodného při různých RV

Po dosažení přesycení se v roztoku začínají objevovat první kubické krystaly chloridu sodného, které v závislosti na míře přesycení (tj. v tomto případě na rychlosti výparu roztoku) rychle rostou. Po vypaření téměř veškerého okolního roztoku a nárůstu krystalů do takové velikosti, že se těsně přiblíží kontaktu s horním pohyblivým sklem, se vlivem kapilárních sil udržuje tenká vrstva roztoku mezi sklem a plochou krystalu (obr. 2.8). Tento roztok se dále odpařuje a umožňuje tak krystalům chloridu sodného schodovitě přirůstat, až se dotknou horního pohyblivého skla. V tomto okamžiku začíná krystal působit silou a skla jsou tak od sebe nepatrně oddalována, což se projeví přechodem síly do záporných hodnot a magnetické váhy započnout přitlačovat horní sklo na krystal. Síla vyvíjená rostoucím krystalem stoupá až do doby, než je kompenzována působící protisilou horního skla. Z důvodu výzkumu vlivu okolní relativní vlhkosti na krystalizační tlak solí byly experimenty provedeny při vyšší (60 %) a nižší (30 %) okolní relativní vlhkosti.



**Obrázek 2.8:** Průběh krystalizace chloridu sodného s postupným výparem roztoku.

### ■ 2.3.2 Síla vyvíjená rostoucím krystalem síranu sodného

Síla vyvíjená rostoucími krystaly síranu sodného byla studována ve dvou odlišně uspořádaných experimentech. Při prvním byly krystaly síranu pěstovány přímo z vodného roztoku, obdobně jako v případě chloridu sodného, tedy při



pokojové teplotě a okolní RV  $30 \pm 2$  %. V druhém experimentálním provedení byla studována síla vyvíjená krystaly síranu vzniklé rozpouštěním bezvodé fáze thenarditu, neboť této fázové přeměny se silně destruktivními účinky se využívá v normě ČSN EN 12730 při testování odolnosti kamenů vůči krystalizaci solí. Mezi mikroskopická sklíčka bylo vloženo zrnko thenarditu a zakápnuto redestilovanou vodou. Proces růstu byl pozorován v digitálním mikroskopu a zároveň byla monitorována síla vyvíjená nově vzniklými krystaly.

## ■ 2.4 Distribuce solí a jejich účinky v pískovci

### ■ 2.4.1 Pískovec Mšeno

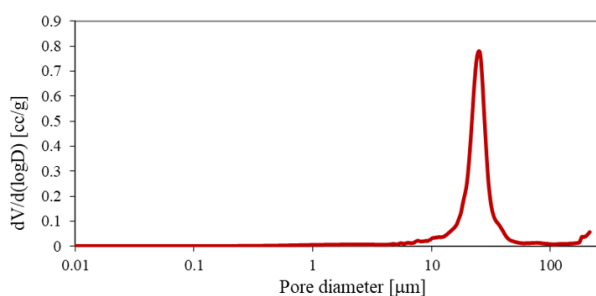
Pískovec je světle šedé barvy s četnými výskyty oblastí se zvýšenou koncentrací oxidů železa, které vytvářejí na pískovci rezavě hnědé skvrnky. Zrnitost mšenského pískovce se pohybuje mezi 0,25 až 0,05 mm. Zastoupení křemene činí více než 95 % a z ostatních minerálů se v něm vyskytují živce, muskovit a chlorit. Matrix je tvořena jílovými minerály, zejména kaolinitem. Pevnost v tlaku mšenského pískovce se pohybuje mezi 23 a 33 MPa a pevnost v tahu mezi 0,9 a 1,6 MPa, jedná se tedy o kámen s celkem nízkou pevností [18]. Pískovec byl pro testování zvolen díky své všesměrné textuře, která zajišťuje poměrně dobrou opakovatelnost měření bez ohledu na orientaci vzorků, jež u řady pískovců zcela zásadně ovlivňuje naměřené výsledky. Další vlastnosti pískovce jsou uvedeny v tabulce 2.1. Mšenský pískovec se dále vyznačuje vlastností velmi rychlého transportu vody, která je nicméně v případě rychlosti transportu a akumulace solí v ní rozpuštěných spíše nežádoucí charakteristikou, a to zejména u historických budov postrádajících řádné hydroizolace. Obr. 2.10 vlevo znázorňuje sorpční izotermu pískovce mšené, tj. závislost změny hmotnosti na relativní vlhkosti okolního prostředí. Z grafu je patrné, že adsorpce páry v porézním prostoru pískovce je zanedbatelná, jelikož pískovec obsahuje pouze velmi nízké zastoupení malých pórů. Distribuci pórů je na obr. 2.9 a lze také odvodit z obr. 2.10 vpravo, kde výtlak vlhkosti při aplikaci tlaků 3 až 5 barů odpovídá velikosti kapilárních pórů od 30 do 50  $\mu\text{m}$ , které v materiálu převládají a ve kterých dochází k výraznější kondenzaci vlhkosti



až při vyšších hodnotách okolní RV [18].

Hustota	Otevřená porozita	Kapilární nasákavost	Absorpční koeficient	Pevnost v tlaku	Pevnost v tahu
$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	%	%	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-0,5}$	MPa	MPa
$1861 \pm 12,2$	$29,7 \pm 0,4$	$15,9 \pm 0,3$	1,41	23-33	0,9-1,6

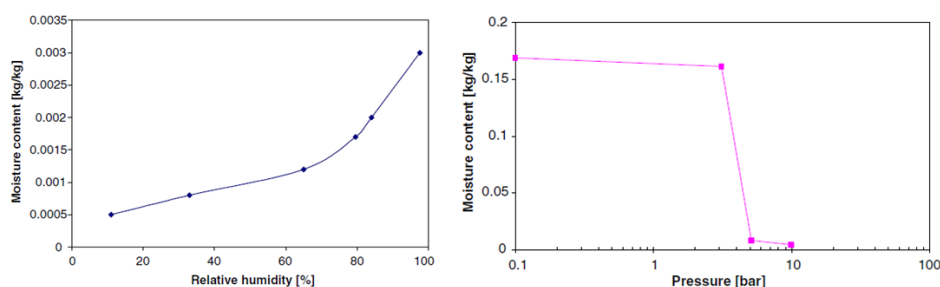
**Tabulka 2.1:** Vybrané vlastnosti pískovce Mšené.



**Obrázek 2.9:** Distribuce pórů pískovce Mšené.

#### 2.4.2 Optická mikroskopie

Bezvodý thenardit se po zavlhčení rychle rozpouští a vlivem přesycení roztoku v jeho blízkosti započne krystalizovat dekahydrát mirabilit, který se přednostně tvoří na povrchu rozpouštějícího se thenarditu. Pro potvrzení tohoto jevu byla zrnka laboratorního thenarditu umístěna na mikroskopické sklíčko a opatrně zakápnuta trochou destilované vody. V případě příliš velkého naředění se thenardit téměř okamžitě rozpustí a roztok nedosáhne potřebného přesycení. Řešením je vytvoření více koncentrovaného roztoku buď přidáním dalších zrněk krystalů thenarditu nebo výparem vody. Proces byl monitorován pořizováním časosběrných snímků v optickém mikroskopu Olympus BX53M (Olympus, Japonsko). Při studium rozpouštění laboratorního thenarditu delikvescencí byly krystalky na mikroskopickém skle vloženy do petriho misky naplněné vodou tak, aby krystaly nepřišly do kontaktu s vodou, a miska byla přikryta sklem. Po několika minutách se vlhkost v takto vytvořeném prostředí zvýšila natolik, že se krystaly započaly adsorpcí vzdušné vlhkosti rozpouštět. Celý proces delikvescence byl rovněž sledován

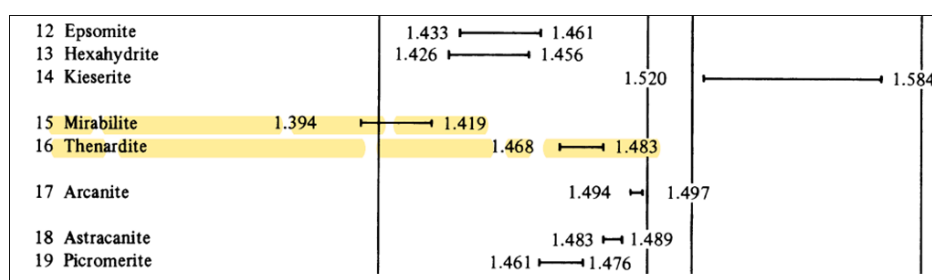


**Obrázek 2.10:** vlevo: Sorpční izoterma pískovce Mšené. vpravo: Retenční křivka vody pískovce Mšené. Převzato z [18]

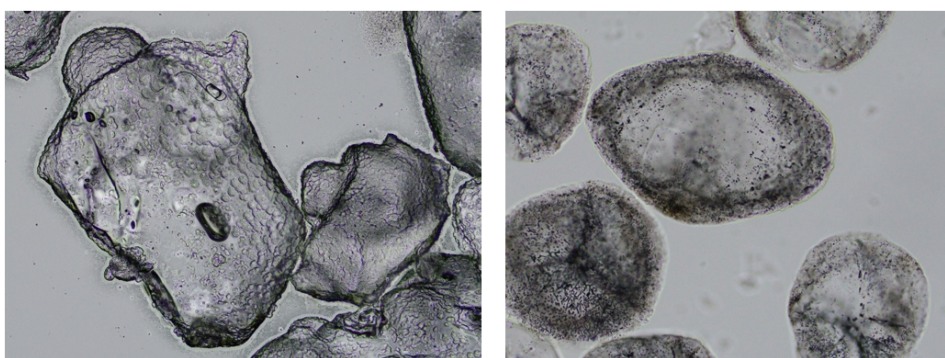
v optickém mikroskopu Olympus s funkcí časosběrného pořizování snímků. Pro identifikaci, která minerální fáze skutečně vzniká, byla úspěšně využita termická analýza (DTA). Nejprve byly jako referenční materiál využity laboratorní krystaly bezvodého thenarditu a dekahydrátu mirabilitu (PENTA,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bezvodý, p.a. a  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , p.a.), a poté byly jejich termogravimetrické křivky porovnány s křivkami nově vykrystalizovaných fází, které bylo potřeba identifikovat. Metoda DTA je založena na postupném ohřívání či ochlazování vzorku, při kterém jsou monitorovány hmotnostní změny zkoumaného vzorku. Při zahřívání dochází k uvolňování plynné složky a k poklesu hmotnosti. V případě dekahydrátu mirabilitu dochází k rychlé dehydrataci a po uvolnění krystalové vody činí váhový úbytek, dle výpočtu z molárních hmotností mirabilitu ( $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 322,198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a thenarditu ( $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 55,92 %.

Další použitou metodou, jak rozlišit přítomnost thenarditu od mirabilitu je využití tzv. imerzní metody. Metoda je založena na porovnávání indexu lomu ( $n_D$ ) speciálního oleje a indexu lomu zkoumané soli. Index lomu mirabilitu se pohybuje mezi 1,394 a 1,419 zatímco index lomu thenarditu se pohybuje mezi 1,468 a 1,483 ([19], obr. 2.11).

Pro určení typu minerální fáze byl využit olej s indexem lomu 1,482. Při ponoření zrn mirabilitu do oleje je kolem jejich okraje patrný tmavý lem, zatímco kolem krystalů thenarditu, jejichž interval  $n_D$  zahrnuje i hodnotu  $n_D$  oleje, tento lem viditelný není (viz. obr. 2.12). Těto jednoduché mikroskopické metody se s úspěchem využívá při identifikaci minerálních fází.



Obrázek 2.11: Indexy lomu různých solí. Převzato z [19]

Obrázek 2.12: Mirabilit (vlevo) a thenardit (vpravo) ponořené v oleji o  $n_D$  1,482.

Tvorba thenarditu je závislá na teplotě a okolní relativní vlhkosti, jak zobrazuje fázový diagram na obr. 1.12 v kapitole 1.2.1. Pro výzkum vlivu teploty na krystalizaci bezvodého thenarditu byl připraven nasycený roztok z laboratorních krystalů bezvodého síranu sodného (PENTA,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bezvodý, p.a.) a destilované vody. Kapky roztoku byly kápnuty na mikroskopické sklo a ponechány vykrytalizovat v sušárně při 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 a 110 °C a nízké relativní vlhkosti. Při každé teplotě bylo ponecháno vykrytalizovat 6 kapek nasyceného roztoku síranu sodného. Morfologie krystalů vzniklých při různých teplotách byla následně porovnávána. Snímky byly pořizovány v mikroskopu Olympus BX53M (Olympus, Japonsko). Poté byly vybrané vzorky ponechány v prostředí vysoké relativní vlhkosti dostatečné pro delikvescenci krystalů a proces byl monitorován pořizováním časosběrných snímků.

Dále byl zkoumán vliv relativní vlhkosti (RV) na morfologii krystalů chloridu sodného, síranu sodného a jejich směsi v poměru 1 : 1. Na mikroskopické skla bylo kápnuto vždy 10 kapek každého roztoku a takto byly ponechány

vyschnout při pokojové teplotě 20 °C a RV 30 %. Vytvoření podmínek s vyšší relativní vlhkostí vyžadovalo použití nasycených roztoků solí, které dokáží udržovat konstantní vlhkost prostředí. Nasycený roztok příslušné soli však také musí obsahovat ještě nerozpuštěné krystaly. Pokud je RV okolního prostředí nižší, z roztoku se uvolňuje vlhkost až do dosažení bodu rovnováhy, který je pro každou sůl typický. Naopak, pokud by okolní RV byla vyšší, roztok a v něm obsažené nerozpuštěné krystaly pohlcují molekuly H<sub>2</sub>O opět až do ustavení rovnováhy. Morfologie síranu sodného vzniklého při vysoké RV byla sledována v prostředí RV ~ 85 %, které vytvářel roztok KCl, neboť jeho rovnovážná relativní vlhkost (RRV<sub>KCl</sub>) je rovna 85 %. Morfologie chloridu sodného byla sledována v prostředí RV ~ 75 % vytvářené nasyceným roztokem NaCl (RRV<sub>NaCl</sub> = 75,4 %). Hodnoty jsou pro teploty 20 °C. Vlhkost v klima komůrkách byla vždy o něco nižší, než je uváděná hodnota, neboť docházelo k drobným ztrátám únikem vlhkosti do okolí. Morfologie vzniklých krystalů byly poté studovány v optickém mikroskopu a vzájemně porovnávány.

### 2.4.3 SEM

Skenovací elektronový mikroskop je velmi vhodnou metodou pro zkoumání distribuce solí uvnitř porézního materiálu. Mikroskopickou studii je možné provést přímo na úlomcích kamene nebo na leštěných nábrusech, kdy se testovací těleso zalije do epoxidové pryskyřice a následně odbrousí na požadovanou tloušťku a naleští se. Vzorky se solí musí být připravovány bez přítomnosti vody, aby nedošlo k nežádoucímu rozpouštění. Zkoumání distribuce soli jsem prováděla na leštěných nábrusech, neboť jejich rovinný povrch zajišťuje stejnou intenzitu signálu zpětně odražených elektronů na celém povrchu vzorku a na získaných mikrografiích tak může být provedena obrazová analýza. Rovinný povrch nábrusů je též velmi důležitý při RTG analýze a vytváření prvkových map, kdy je nutné zajistit správný úhel pozice detektoru energiově disperzního spektrometru vůči povrchu vzorku, aby byl výtěžek rentgenových fotonů co nejefektivnější a zároveň nedocházelo ke zkreslení signálu. Pro přípravu leštěných nábrusů byly připraveny válečky pískovce Mšené o rozměrech 11 x cca 18 mm zasolené vždy stejným způsobem. Při zasolování byly použity nasycené roztoky síranu sodného, chloridu sodného a jejich směs v poměru 1 : 1. Jednotlivé procedury jsou popsány na obr. 2.13. Každý

váleček byl impregnován 300  $\mu\text{l}$  nasyceného solného roztoku pro dostatečné vyplnění porézního prostoru kapalinou. Poté byly válečky vystavené opakovaným cyklům vysoušení a zavlhčení. Vývoj distribuce soli se vzrůstajícím počtem cyklů byl sledován na nábrusech připravených z válečků postupně po 3, 6 a 9 cyklech. Studium nábrusů v SEM za účelem porovnání distribuce soli uvnitř porézního prostoru bylo provedeno na celkem 18 nábrusech pro každou proceduru. Provedení procedury 1 spočívalo v přípravě celkem 18 válečků, které byly zasoleny nasycenými roztoky chloridu (6 ks), síranu sodného (6 ks) a jejich směsi v poměru 1 : 1 (6 ks). Po vyschnutí vzorků v sušárně při 110 °C bylo do každého válečku pomocí pipety injektováno 300  $\mu\text{l}$  destilované vody. Teplota 110 °C byla vybrána pro zajištění vzniku bezvodé fáze thenarditu uvnitř porézní struktury pískovce v případě zasolení válečku síranem sodným a směsí solí. Zavodněné vzorky byly opět vysoušeny v sušárně při 110 °C po dobu 4 hodin. Z prvních dvou testovacích válečků byly zhotoveny nábrusy po 3 cyklech zavodnění / vysoušení. Další dva válečky byly vystaveny 6 cyklům a poslední dva od každého typu soli byly vystaveny 9 cyklům.

Zasolení válečku příslušným nasyceným roztokem soli	Procedura 1	opakované cykly vysoušení a zavodnění destilovanou vodou podmínky: <b>destilovaná voda, RV &lt; 30 %, 110°C</b>	3 cykly - 2 nábrusy* 6 cyklů - 2 nábrusy 9 cyklů - 2 nábrusy
Zasolení válečku příslušným 10 % roztokem soli	Procedura 2	opakované cykly vysoušení a zavodnění 10 % roztokem příslušné soli podmínky: <b>10 % roztok, RV &lt; 30 %, 110°C</b>	3 cykly - 2 nábrusy 6 cyklů - 2 nábrusy 9 cyklů - 2 nábrusy
	Procedura 3	opakované cykly vysoušení a zavodnění 10 % roztokem příslušné soli podmínky: <b>10 % roztok, RV 60 %, 25°C</b>	3 cykly - 2 nábrusy 6 cyklů - 2 nábrusy 9 cyklů - 2 nábrusy

\* Celkem 6 válečků a z nich zhotovených 6 nábrusů pro každý roztok soli, tzn. 6 pro chlorid sodný, 6 pro síran sodný a 6 pro směs síranu a chloridu sodného v poměru 1:1. Celkem bylo zhotoveno 18 nábrusů pro každou proceduru.

#### Očekávané výsledky:

Identifikace distribuce soli uvnitř pískovce a její migrace vlivem opakovaných cyklů zavodnění a vysoušení při různých podmínkách.

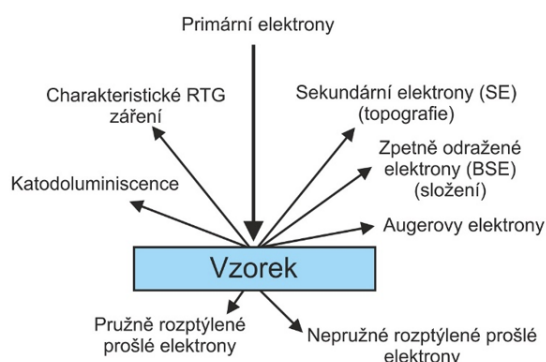
**Obrázek 2.13:** Schematické znázornění podmínek provedení jednotlivých procedur.

V proceduře 2 byly podmínky vysoušení vzorků stejné jako v proceduře 1, rozdíl byl pouze v provedení zasolení a opětovného zavlhčení vzorků. Pro počáteční zasolení bylo použito 300  $\mu\text{l}$  10 % roztoku síranu sodného, chloridu sodného a jejich směsi v poměru 1 : 1 a pro každé další zavodnění též (viz. obr. 2.13). V proceduře 3 byl na počáteční zasolení a opakované zavodnění též použit 10 % roztok jako v proceduře 2, ale vysoušení probíhalo v podmínkách 60 % relativní vlhkosti a při teplotě 25 °C. Rozdíly mezi koncentrací počáteč-

ního roztoku použitého pro první zasolení a skutečnost zda byla na zavodnění použita pouze destilovaná voda či 10 % roztok by měly být patrné na množství soli uvnitř a na povrchu pískovce a její migraci v průběhu opakujících se cyklů. Podmínky vysoušení ovlivňují zejména distribuci soli uvnitř porézního prostoru a tvar a velikost krystalů.

Válečky pro studium poškození vznikající v pískovci Mšené byly cyklovány odlišným způsobem. Vzorky byly nejprve zasoleny nasycenými roztoky chloridu a síranu sodného a roztokem jejich směsi v poměru 1 : 1 a ponechány vyschnout při pokojové teplotě a RV 30 %. Poté byly válečky vystaveny cyklům delikvescence a opětovné krystalizace až do objevení se poškození (v případě síranu sodného k němu došlo přibližně po 6 cyklech). Chlorid sodný ani směs žádné poškození neiniciovaly a proto bylo testování po 8 cyklech ukončeno. Z válečků byly poté zhotoveny nábrusy. Příprava nábrusů spočívala v zalití válečků do epoxidové pryskyřice Araldite. Po vytvrzení pryskyřice byly vzorky postupně broušeny na brusných papírech o definovaných drsnostech a jako chladicí médium byl použit čistý etanol, neboť ve vodě by se sůl obsažená v pískovci rozpustila. Síran sodný je navíc rozpustný i v dalších běžně používaných médiích mezi něž patří například glycerol.

Hotové nábrusy byly naprášeny tenkou vrstvou uhlíku v naprašovače Bal-Tec SCD 500 pro zajištění dostatečné vodivosti povrchu a zkoumány v SEM (Mira II LMU, Tescan) při urychlovacím napětí 15 kV pomocí detektoru zpětně odražených elektronů. Zpětně odražené elektrony (BSE) jsou citlivé na atomové číslo  $Z$  zkoumaného materiálu a lze dle nich odvodit prvkové složení. Distribuce soli byla dále mapována pomocí energiově disperzního spektrometru (EDS) detekujícího rentgenové záření, jehož buzení je v materiálu iniciováno interakcí primárních elektronů jdoucích ze zdroje v SEM a elektronovými obaly atomů materiálu. Typy signálu vzniklé interakcí primárního svazku elektronů s materiálem jsou znázorněny na obr. 2.14. Nábrusy byly nejprve skenovány při velmi nízkém zvětšení a vysoké pracovní vzdálenosti umožňující zobrazení celého válečku pískovce. Poté byly přiblíženy oblasti horních rohů válečků a na nich vždy při konstantních parametrech nasnímány prvkové mapy pomocí EDX detektoru v dostatečném zvětšení a rozlišení tak, aby byla znázorněna co největší oblast a postihnuta tak případná změna distribuce soli uvnitř kamene. Vzniklé prvkové mapy byly poté porovnávány a vyhodnocovány.



**Obrázek 2.14:** Typy signálu vznikající při interakci primárních elektronů s elektronovými obaly atomů materiálu.

#### 2.4.4 Výpočtová tomografie

Pro studium poškození vzniklého krystalizací soli uvnitř porézní struktury byl připraven testovací váleček mšenského pískovce o rozměrech 6 x 15 mm. Pro radiografické zobrazování byla použita transmisní RTG lampy L10321 (Hamamatsu Photonics, Japonsko) nastavená na urychlovací napětí 100 kV a proud na terči o velikosti 40  $\mu\text{A}$  (tj. výsledný výkon na terči 4 W). Pro pořízení radiografických projekcí byl využit CMOS detektor Dexela 1512 NDT (PerkinElmer, USA) vybavený CsI scintilátorem. Aktivní plocha detektoru je 145,4 x 114,9 mm při nativním rozlišení 1944 x 1536 px. Zobrazování pro pořízení tomografického skenu bylo provedeno s využitím 2400 ekviangulárních projekcí s akvizičním časem 200 ms, kde celková doba tomografického skenu činila přibližně 20 minut. Rekonstrukce objemu byla provedena pomocí metody filtrované zpětné projekce algoritmem FDK implementovaným v software VG Studio MAX 2023.2 (Volume Graphics, Německo). Výsledný 3D snímek vzorků s velikostí jednoho voxelu 4,84  $\mu\text{m}$  s rozměry 1943 x 1943 x 1536 voxelů byl podroben analýze pórového prostoru pomocí nástroje Porosity analysis integrovaného v rekonstrukčním software, jehož použití předcházela aplikace globálního prahu pro zjištění rozhraní zrno-okolní prostředí v rekonstruovaných 3D snímcích. Nejprve byla provedena tomografie referenčních stavů, tj. válečku v suchém stavu bez soli, ovšem již s použitím přípravku umožňujícím opakovanou montáž v CT skeneru v definované pozici a se schopností udržet vzorek ve zvoleném prostředí. Snímek takového uspořádání vzorku v tomografu je na obr. 2.15.





**Obrázek 2.15:** Uspořádání měření testovacích válečků v rentgenovém tomografu.

Poté, bylo testovací těleso zasoleno 50 % roztokem síranu sodného a ponecháno vyschnout při nízké RV a teplotě 40 °C, neboť tyto podmínky podporují krystalizaci síranu pod povrchem kamene. Po provedení první tomografie v tomto stavu bylo nicméně zjištěno, že pískovec obsahuje soli málo, a proto byl zasolen ještě jednou a ponechán vyschnout v sušárně opět při nízké RV a 40 °C. Následně byla provedena tomografie za účelem zmapování distribuce soli a rozsahu případného poškození. Po provedení první tomografie zasoleného pískovce byly na dno plastového tubusu vloženy krystaly chloridu draselného (KCl) a opatrně napipetován nasycený roztok KCl, ale jen do té výšky, aby se hladina roztoku nedostala do kontaktu s pískovcem. Nasycený roztok KCl s malým přebytkem soli uvnitř se vyznačuje schopností udržovat okolní relativní vlhkost na hodnotě 85 %. Váleček pískovce byl poté zvlhčen destilovanou vodou a horní část tubusu překryta fólií, aby nedocházelo k výparu vlhkosti. Vzorek v tubusu byl umístěn do lednice, kde panovala stabilní teplota 4 °C. Nízká teplota a vysoká relativní vlhkost je důležitá pro iniciaci vzniku krystalů hydrátu síranu sodného, který by měl mít vyšší poškozující účinky. Po několika dnech byl vzorek z lednice vyndán a umístěn do tomografu pro provedení ještě několika tomografií v této předposlední fázi studia účinků procesu krystalizace. Na získaných projekcích byl monitorován průběh vysychání vzorku a vzniku hydrátu soli. Jako závěrečné měření byla provedena tomografie vzorku ponechaného jeden týden při pokojové teplotě a RV 50 % mimo lednici.



## Kapitola 3

### Výsledky

Experimentální provedení měření tlaků nebo spíše odpudivých sil krystalů, které jsou schopné při svém kontaktu s cizím materiálem vyvíjet, bylo navrženo dle teoretických předpokladů prof. G.W. Scherera [14]. Ve své studii se zabývá vznikem tlaků, které jsou spjaty s existencí tenké vrstvičky roztoku mezi krystalem soli a překážkou (stěnou póru). Vrstva roztoku postupně vysychá čímž stoupá koncentrace rozpuštěných iontů solí, a jakmile dosáhne roztok určitého přesycení, započne sůl krystalizovat a působit silou proti překážce.

### 3.1 Měření kontaktní plochy krystalu pomocí mikroskopických metod

#### 3.1.1 Optická mikroskopie

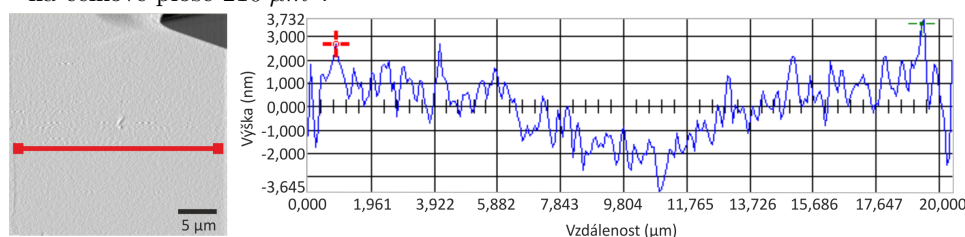
Měření kontaktní plochy bylo provedeno pomocí obrazové analýzy na snímcích z optického mikroskopu. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 3.2, 3.3, 3.4 a 3.5 a byly použity pro výpočet dolní hranice krystalizačního tlaku.

### 3.1.2 Nanoindentace, interferometrie v bílém světle a SEM

Data z nanoindentace i interferometrie v bílém světle odhalují drsnost povrchu zpravidla v řádech několika nanometrů. Data z nanoindentoru jsou uvedena v tabulce 3.1 a příklad profilu na obr. 3.1.

Měření č.	Průměrná výška nm	Min. výška nm	Max. výška nm
1	1,57801	-7,72425	14,6674
2	4,91999	3,298	7,20352
3	-1,14787	-9,02609	3,73194
4	-0,72062	-3,03763	1,30184
5	-1,08607	-4,33947	2,60368
6	-0,63232	-12,758	7,63746

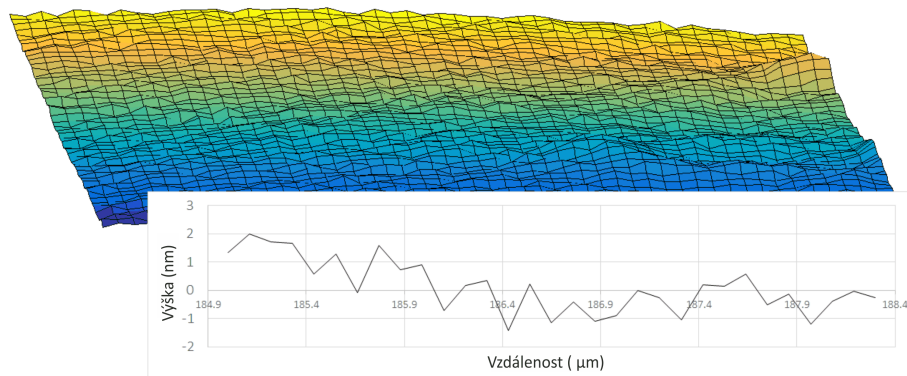
**Tabulka 3.1:** Výsledky drsnosti vybraných ploch mapovaných v nanoindentoru na celkové ploše  $210 \mu\text{m}^2$ .



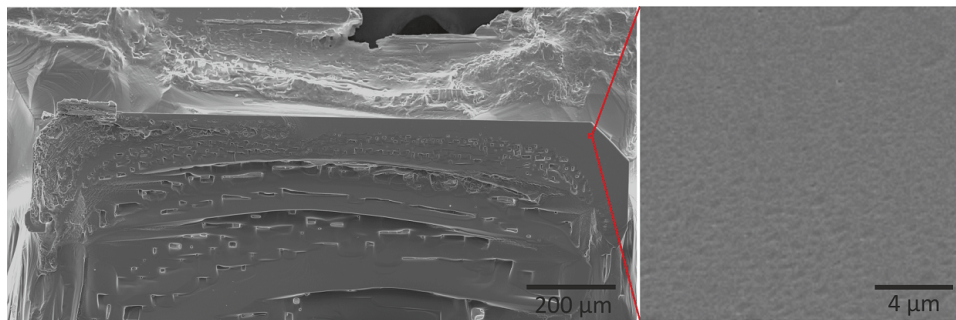
**Obrázek 3.1:** Profil drsnosti záměrné oblasti (červená linie vlevo).

Mapování plochy v interferometru v bílém světle odhalilo, obdobně jako v případě nanoindentace, drsnost povrchu v řádu několika nm. Rekonstrukce plochy a profil jsou uvedeny na obr. 3.2.

Na mikrografiích ze skenovacího elektronového mikroskopu je rovněž patrná jistá drsnost (3.3), nicméně povrch soli musel být kvůli vodivosti pokryt tenkou vrstvou zlata a je možné, že došlo ke zkreslení topografie právě touto úpravou.



**Obrázek 3.2:** Rekonstrukce drsnosti plochy mapované v interferometru v bílém světle Zygo.

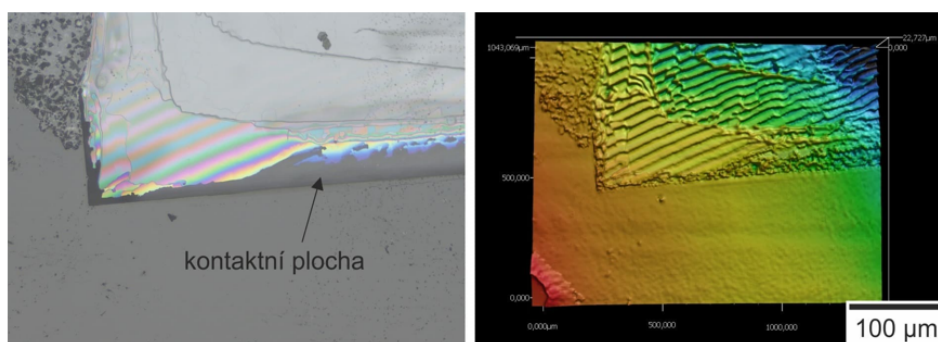


**Obrázek 3.3:** Mikrografie povrchu kontaktní plochy chloridu sodného pořízené detektorem sekundárních elektronů (SE).

### 3.1.3 Laserová konfokální mikroskopie

Laserová konfokální mikroskopie na rozdíl od výše uvedených metod je metoda umožňující pozorovat kontaktní plochu krystalu přímo pod mikroskopickým sklem. Měření bylo provedeno na bezkontaktním laserovém profilometru VK-X 1000 od firmy Keyence umožňující pozorovat i semitransparentní povrchy a mapovat tak jejich topografii. Ačkoliv se kontaktní plocha chloridu i síranu sodného jevila v optických mikroskopech jako téměř planární, laserový profilometr odhalit nerovnosti v řádu od několika stovek nm do několika  $\mu\text{m}$ . Dle teoretických předpokladů uvedených v kapitole 1.1.3 Fyzikálně – chemický původ krystalizačního tlaku se odpuzování dvou ploch v roztoku odehrává až při vzájemném přiblížení na vzdálenost několika nanometrů, a proto se vývin krystalizačního tlaku na stěny pórů bude spíše omezovat na jednotlivé

izolované plochy, které se k sobě přiblíží na dostatečně malou vzdálenost. Rpk se u chloridu sodného pohybovala mezi 0,4 a 1,6  $\mu\text{m}$  a průměrná hodnota představovala 0,8  $\mu\text{m}$ . U síranu sodného se velikost Rpk pohybovala mezi 0,3 a 2,2 a průměrná hodnota činila 0,7  $\mu\text{m}$ . U chloridu sodného bylo průměrné zastoupení hrotů 15,2 % a u síranu sodného 13,5 %. Tyto hroty se tedy s nejvyšší pravděpodobností nejvíce zapojují do přenosu krystalizačního tlaku. Procentuální podíl výskytu hrotů u obou solí byl zahrnut do výpočtů horní hranice hodnoty krystalizačního tlaku, které jsou uvedeny v tabulkách 3.2 až 3.5. Nicméně, hodnota krystalizačních tlaků může být ještě vyšší, neboť nelze zcela přesně odhadnout na jaké skutečné ploše tlak opravdu působí. Příklad 3D mapy kontaktní plochy chloridu sodného je na obrázku 3.4.

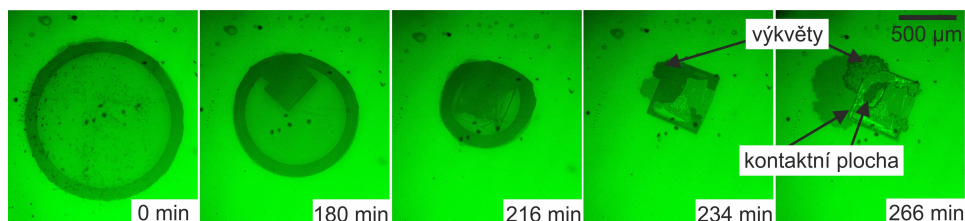


**Obrázek 3.4:** Ukázka 3D mapy drsnosti kontaktní plochy krystalu síranu sodného.

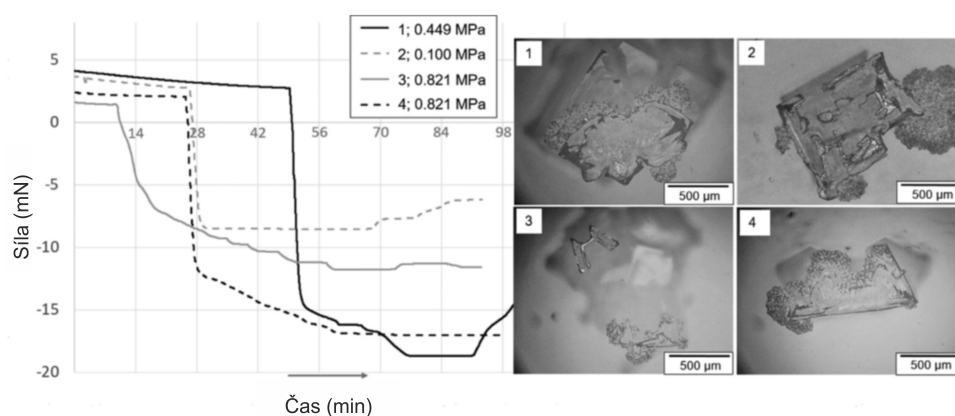
## 3.2 Krystalizační tlaky chloridu sodného při různé RV

Po kápnutí vodného roztoku chloridu sodného na podložní sklo a instalaci horního kyvného skla je zapnuto snímání polohy horního skla a přístroj je ponechán nějakou dobu v klidu, aby došlo k ustálení rovnováhy mezi oběma skly na definované vzdálenosti. Kapka roztoku se při definované okolní relativní vlhkosti a pokojové teplotě (25 °C) pomalu odpařuje. Při dosažení přesycení roztoku dochází k nukleaci prvních kubických krystalů, které rostou vždy u okrajové linie kapky, neboť je zde vlivem výparu vody koncentrace roztoku nejvyšší. Sekvence rostoucího krystalu NaCl je na obrázku 3.5. Krystal s pokračujícím výparem roste až do doby než se všechen roztok odpaří a zůstane pouze tenká vrstvička roztoku mezi horním kontaktním lemem krystalu a

sklem. Plocha kontaktu krystalu se sklem se omezuje na tenký lem po obvodu krystalu, neboť chlorid sodný krystalizuje v kubické soustavě a zejména pod zatížením je jeho morfologie typická schodovitým přirůstáním. Kolem kontaktních ploch se vždy vytváří oblasti výkvětů, které však ve výpočtech krystalizačních tlaků nebyly uvažovány, neboť mají zanedbatelný vliv na přenos zatížení. Působení krystalů chloridu sodného na mikroskopické sklo bylo monitorováno při různých podmínkách RV ( $30$  a  $60 \pm 2$  %). Z obrázku 3.6 je patrné, že na počátku experimentu kompenzuje kladná síla vyvíjená přístrojem přitažlivé kapilární síly působící v roztoku. Jakmile se však plocha krystalu a skla dostanou do kontaktu, síla započne ve velmi krátkém časovém úseku prudce klesat, až na minimální hodnotu, která odpovídá maximální odpudivé síle dosažené během experimentu. V obr. 2.3 v Experimentální části v kapitole 2.1 jsou uvedeny také hodnoty posunu skla, které se při kontaktu s krystalem vychyluje o hodnoty maximálně v desítkách nanometrů. Vše se tedy odehrává ve velmi malém měřítku, tedy v řádech desítek nanometrů a tlaky, kterými krystal na sklo působí, se koncentrují pouze bodově v oblastech vyvýšenin, jež přes velmi tenkou vrstvičku roztoku působí odpudivou silou na povrch skla. Při RV  $30 \pm 2$  % dosahovala nejvyšší hodnota tlaku krystalu chloridu sodného  $0,821 \pm 0,21$  MPa. Při RV  $60 \pm 2$  % byla hodnota tlaku podobná a to  $0,888 \pm 0,21$  MPa. Výsledky měření jsou přehledně zobrazené v krabicových diagramech na obr. 3.9. Při RV 30 % bylo provedeno 12 měření (tabulka 3.2) a při RV 60 celkem 13 měření (tabulka 3.3). Výsledky měření při v podmínkách RV 30 i RV 60 se od sebe příliš neliší, tj. sušší a vlhčí podmínky nemají na velikost krystalizačního tlaku chloridu sodného nijak významný vliv. Hodnota RV by musela překračovat delikvescenční vlhkost ( $75$  % RV při  $21$  °C), aby se krystal započat vlivem vzdušné vlhkosti rozpouštěl a poté, při snížení okolní RV, rekrystalizovat a opětovně vyvíjet při kontaktu se sklem odpudivou sílu.



**Obrázek 3.5:** Sekvence krystalizace halitu z odpařující se kapky roztoku při RV  $60 \pm 2$  %.



**Obrázek 3.6:** Vývoj krystalizační síly chloridu sodného v čase.

Měření č.	Kontaktní plocha mm <sup>2</sup>	Síla N	Krystalizační tlak spodní hranice MPa	Krystalizační tlak* horní hranice MPa
1	0,051	0,020	0,399 ± 0,21	2,663
2	0,369	0,024	0,065	0,428
3	0,064	0,018	0,274	1,815
4	0,130	0,030	0,228	1,517
5	0,046	0,009	0,194	1,292
6	0,041	0,019	0,449	3,023
7	0,085	0,009	0,100	0,667
8	0,047	0,004	0,081	0,538
90	0,037	0,008	0,220	1,464
10	0,014	0,012	0,821	5,476
11	0,048	0,028	0,584	3,890
12	0,021	0,017	0,821	5,475

\* pokud reálná kontaktní plocha zaujímá pouze 15,2 % z celkové kontaktní plochy (procentuální podíl byl vypočten z dat naměřených v laserovém konfokálním profilometru)

**Tabulka 3.2:** Krystalizační tlaky chloridu sodného při RV  $30 \pm 2$  % a  $25$  °C.

Měření č.	Kontaktní plocha mm <sup>2</sup>	Síla N	Krystalizační tlak spodní hranice MPa	Krystalizační tlak* horní hranice MPa
1	0,029	0,016	0,567 ± 0,21	3,782
2	0,066	0,030	0,465	3,100
3	0,058	0,051	0,888	5,920
4	0,029	0,005	0,182	1,213
5	0,057	0,008	0,151	1,006
6	0,038	0,004	0,108	0,721
7	0,041	0,005	0,115	0,0766
8	0,061	0,022	0,358	2,385
9	0,022	0,004	0,166	1,106
10	0,046	0,019	0,444	2,787
11	0,022	0,006	0,262	1,748
12	0,020	0,006	0,307	2,049
13	0,053	0,017	0,316	2,107

\* pokud reálná kontaktní plocha zaujímá pouze 15,2 % z celkové kontaktní plochy (procentuální podíl byl vypočten z dat naměřených v laserovém konfokálním profilometru)

**Tabulka 3.3:** Krystalizační tlaky chloridu sodného při RV 60 ± 2 % a 25 °C.

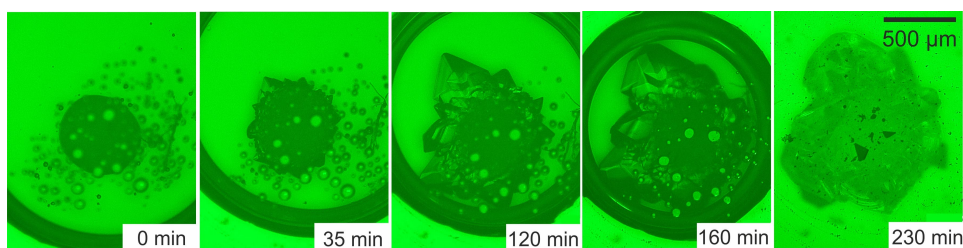
### 3.3 Krystalizační tlaky síranu sodného při RV 30 % a při fázové přeměně

Obdobně jako v případě chloridu sodného dochází při krystalizaci síranu sodného z roztoku nejprve k nukleaci a růstu krystalů ve vodném roztoku, který postupně vysychá.

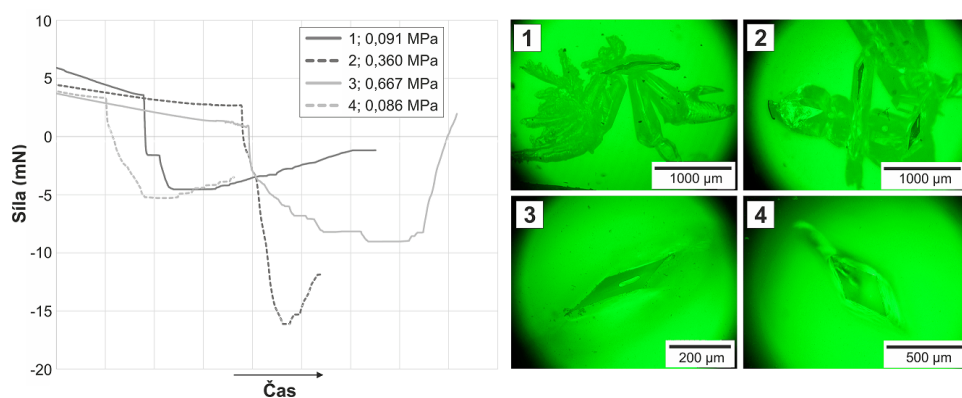
Jelikož k největšímu poškození při standardních testech dle normy ČSN EN 12370 dochází při rekrystalizaci bezvodého thenarditu na dekahydrát mirabilit, byla testována též velikost krystalizačních tlaků při fázové přeměně této soli. Zrnko se počalo rychle rozpouštět a vytvářet kolem sebe roztok přesycený vůči dekahydrátu mirabilitu, který začal krystalizovat ve formě velkých jednoklonných krystalů. Kinetika krystalizace je řízena jednak rychlostí



výparu roztoku a jednak mírou přesycení roztoku. Celý proces je doprovázen významnou objemovou změnou. Některé rostoucí krystaly dekahydrátu se poté přiblížily kontaktu s horním kyvným mikroskopickým sklem a vyvíjená síla byla monitorována. Opět obdobně, jako v případě chloridu sodného, byl z viditelné kontaktní plochy krystalu a velikosti naměřené síly vypočten tlak. Sekvence krystalizace novotvořené fáze na rozpouštějícím se thenarditu je na obrázku 3.7. Celkem bylo provedeno 8 měření (tabulka 3.5), přičemž nejvyšší naměřený krystalizační tlak se rovnal hodnotě 3,159 MPa. Z hodnot je patrné, že na rozdíl od chloridu sodného či síranu sodného vzniklého z roztoku při 30 % RV (tabulka 3.4) jsou krystalizační tlaky novotvořené síranu vzniklého při rozpouštění zrněk thenarditu několikanásobně vyšší a dosahují až hodnot, které překračují tahovou pevnost většiny porézních stavebních materiálů. Pro srovnání jsou hodnoty krystalizačních tlaků vyneseny v krabicových tlakův diagramech na obr. 3.9.



**Obrázek 3.7:** Sekvence krystalizace novotvořené fáze na rozpouštějícím se zrnku laboratorního thenarditu.



**Obrázek 3.8:** Vývoj krystalizační síly síranu sodného v čase při RV 30 ± 2 % a 25 °C.



3.3. Krystalizační tlaky síranu sodného při RV 30 % a při fázové přeměně

Měření č.	Kontaktní plocha mm <sup>2</sup>	Síla N	Krystalizační tlak spodní hranice MPa	Krystalizační tlak* horní hranice MPa
1	0,044	0,016	0,363 ± 0,21	2,690
2	0,017	0,002	0,110	0,817
3	0,035	0,012	0,351	2,603
4	0,014	0,009	0,667	4,941
5	0,050	0,005	0,091	0,678
6	0,012	0,002	0,127	0,939
7	0,057	0,021	0,364	2,697
8	0,140	0,009	0,061	0,453

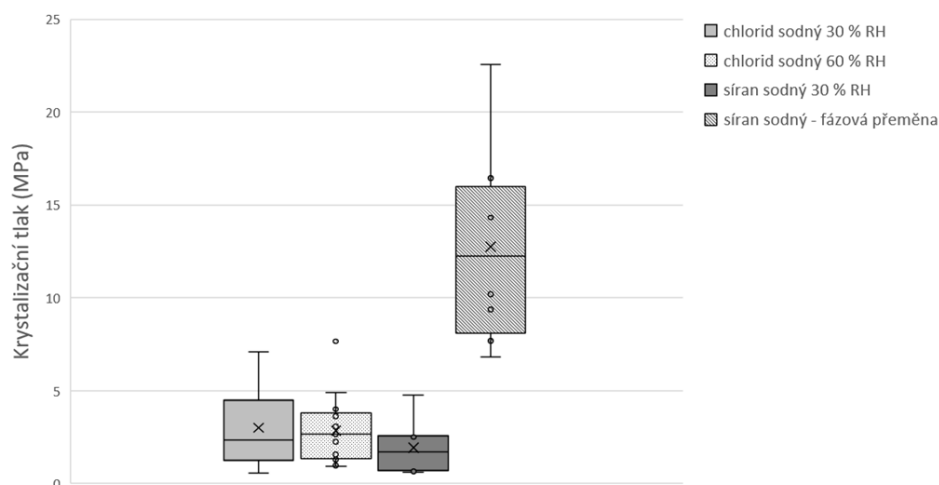
\* pokud reálná kontaktní plocha zaujímá pouze 13,5 % z celkové kontaktní plochy (procentuální podíl byl vypočten z dat naměřených v laserovém konfokálním profilometru)

**Tabulka 3.4:** Krystalizační tlaky síranu sodného při RV 30 ± 2 % a 25 °C.

Měření č.	Kontaktní plocha mm <sup>2</sup>	Síla N	Krystalizační tlak spodní hranice MPa	Krystalizační tlak* horní hranice MPa
1	0,011	0,034	3,159 ± 0,21	23,398
2	0,007	0,015	2,006	14,862
3	0,008	0,018	2,302	17,052
4	0,020	0,028	1,428	10,581
5	0,014	0,018	1,314	9,733
6	0,021	0,020	0,956	7,083
7	0,016	0,033	2,040	15,113
8	0,006	0,007	1,074	7,957

\* pokud reálná kontaktní plocha zaujímá pouze 13,5 % z celkové kontaktní plochy (procentuální podíl byl vypočten z dat naměřených v laserovém konfokálním profilometru)

**Tabulka 3.5:** Krystalizační tlaky síranu sodného při fázové přeměně a 25 °C.



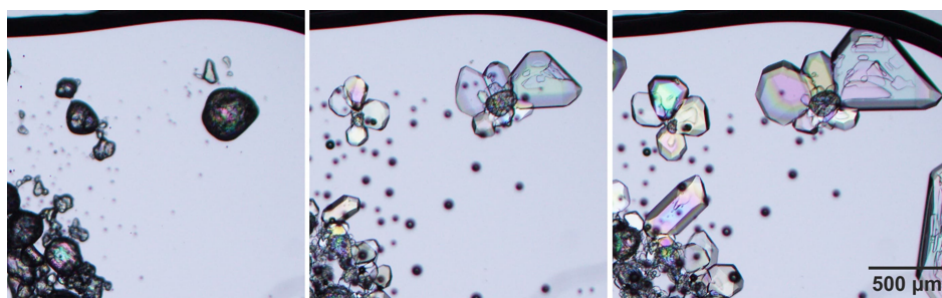
**Obrázek 3.9:** Krabicový diagram znázorňující velikost vypočtené horní hranice krystalizačních tlaků pro oba typy soli při různých RV.

## 3.4 Distribuce solí a jejich účinky v pískovci

### 3.4.1 Optická mikroskopie

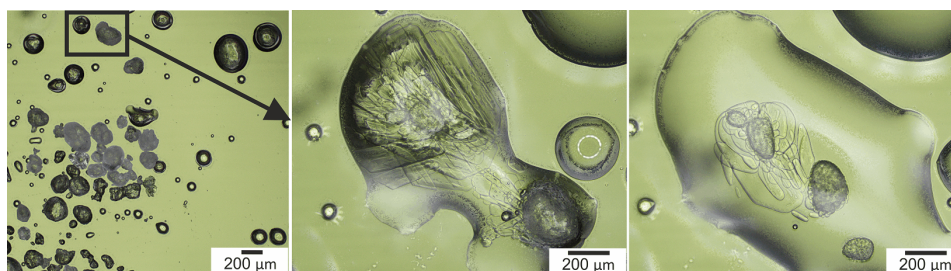
#### Rozpouštění laboratorního thenarditu

Růst dekahydrátu po přímém zavodnění laboratorního thenarditu (PENTA, síran sodný bezvodý, p.a.) je patrný na obr. 3.10. Při zavlhčení krystalků bezvodého anhydritu kapkou destilované vody dochází vlivem jeho rozpouštění ke zvýšení koncentrace roztoku v okolí vedoucí až k přesycení vůči dekahydrátu mirabilitu, který začne krystalizovat ve formě velkých jednoklonných krystalů. Nukleace mirabilitu je sekundární, jelikož krystaly se tvoří již na preexistujícím povrchu rozpouštějícího se thenarditu. Celý proces je doprovázen výraznou objemovou změnou, neboť do struktury mirabilitu je zabudováno 10 molekul vody. Molární objem bezvodé fáze činí  $53,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  zatímco molární objem dekahydrátu je  $219,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Při přímé aplikaci přílišného množství vody dochází k velkému naředění a krystaly thenarditu se rozpustí okamžitě, aniž by se stačil vytvořit mirabilit.



**Obrázek 3.10:** Růst dekahydrátu po přímém zavodnění laboratorních zrněk thenarditu.

Laboratorní krystaly thenarditu byly nejprve umístěny do malé klimatické komůrky, ve které byla teplota 21 °C a RV 85 %. Rovnovážná relativní vlhkost obou bezvodých fází – thenarditu a fáze III je pod touto hodnotou RV při 20 °C ( $RRV_{\text{thenardit}} = 81,7 \%$ ,  $RRV_{\text{fáze III}} = 82,9 \%$ ). Nicméně k žádné delikvescenci krystalů nedošlo. Proto byla vlhkost v klimatické komůrce postupně zvyšována. Po vystavení vzorku téměř 100 % RV ihned započnou krystaly síranu absorbovat vzdušnou vlhkost a relativně pomalu se začnou rozpouštět, přičemž v blízkosti rozpouštějícího se thenarditu vznikají z přesyaceného roztoku jednoklonné krystaly mirabilitu. Pokud je vzorek vystaven vysoké RV nad delikvescenční vlhkostí soli (pro mirabilit je to 95,6 % při 20 °C) po delší dobu, sůl se zcela rozpustí a potenciálně vysoké krystalizační tlaky působící na stěny pórů proto poleví. Pokud okolní RV poklesne pod tuto mez, započne se roztok vypařovat a krystaly mirabilitu mají tendenci znovu růst. Delikvescence laboratorních zrněk thenarditu a následná krystalizace mirabilitu je na obr. 3.11.



**Obrázek 3.11:** Růst dekahydrátu na laboratorních zrnkách thenarditu při rozpouštění delikvescencí.

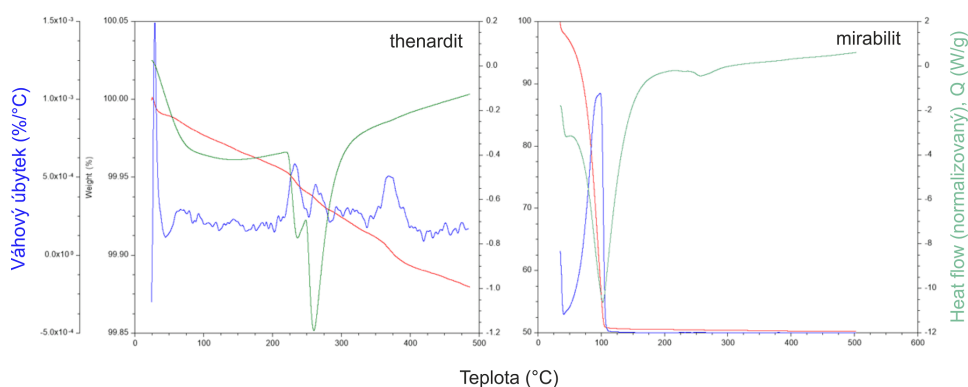
Pro určení, jaký typ nově krystalizující soli vzniká, ať už přímým zavodněním

thenarditu či jeho rekrystalizací v prostředí s vysokou relativní vlhkostí, byla využita termická analýza. Na obr. xx. jsou vyobrazeny závislosti hmotnostního úbytku na zvyšující se teplotě. Jako reference byly využity laboratorní krystaly bezvodého thenarditu a dekahydrátu mirabilitu a jejich termogravimetrické křivky byly porovnány s křivkou zkoumané fáze.

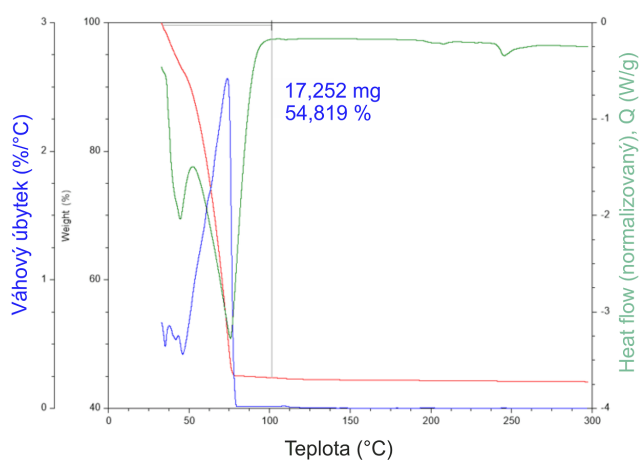
Na grafech reprezentují červené křivky hmotnostní úbytek v závislosti na stoupající teplotě. Modré křivky reprezentují první derivaci váhového úbytku a jsou užitečné zejména pro určení inflexního bodu. Zelené křivky reprezentují tzv. heat flow. Laboratorní thenardit neobsahoval dle očekávání vodu žádnou, jeho váhový úbytek při tepelném zahřívání činil méně než 0,15 %. Dle výpočtů by hmotnostní úbytek při přeměně dekahydrátu na anhydrit měl tvořit necelých 56 %. Při vážkové analýze definované hmotnosti (6,3677 g) laboratorního dekahydrátu a výsledného množství thenarditu naváženého po týdnu (3,6148 g) v podmínkách 30 % RV a 20 °C došlo k úbytku o 56,77 %. Při termické analýze zkoumaného vzorku dekahydrátu došlo k úbytku o 54,819 %. Rozdíl mezi teoretickým a experimentálním výsledkem lze v prvním případě vysvětlit nepřesnostmi při vážení a v druhém velmi rychlou dehydratací dekahydrátu v podmínkách nízké relativní vlhkosti. V naší laboratoři se relativní vlhkost pohybuje kolem 30 % a dekahydrát po vyjmutí ze stabilních podmínek (z lahve) velmi rychle ztrácí vodu. Tento fakt znamená, že během manipulace s krystaly, umístěním měřicího kelímku do přístroje a samotným zapnutím měření, dochází k postupné dehydrataci, což se projevuje okamžitým progresivním váhovým úbytkem. Okamžitý progresivní úbytek váhy se projevoval i při klasické vážkové analýze, kdy byl do petriho misky vloženo určité množství krystalů dekahydrátu a miska se solí umístěna na digitální analytické váhy v prostředí laboratoře s RV kolem 30 %. Z porovnání obou grafů na obr. 3.12 a obr. 3.13 lze usuzovat, že nově vzniklé krystaly jsou tvořeny dekahydrátem mirabilitem,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

### ■ Delikvescence přirozeně vzniklých krystalů thenarditu.

Pokusy s vykrystalizovaným thenarditem z kapky při nízké relativní vlhkosti ( $\text{RV} < 30\%$ ) a teplotě kolem 22 °C nicméně ukázaly, že takto vzniklý thenardit se při zavodnění nechová jako krystaly laboratorní. Při vystavení vysoké relativní vlhkosti ( $\text{RV} > 95\%$ , 25 °C) se krystalky započnou rozpouš-



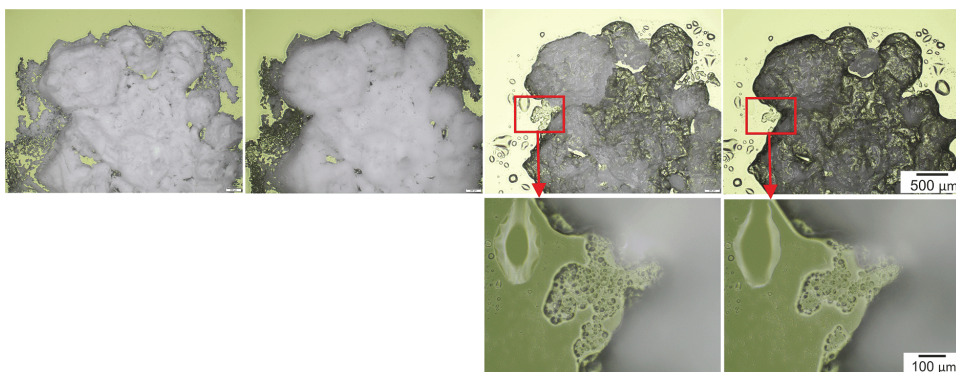
**Obrázek 3.12:** Termogravimetrické křivky laboratorních krystalů.



**Obrázek 3.13:** Termogravimetrická křivka nově narostlého krystalu z rozpouštěného laboratorního thenarditu.

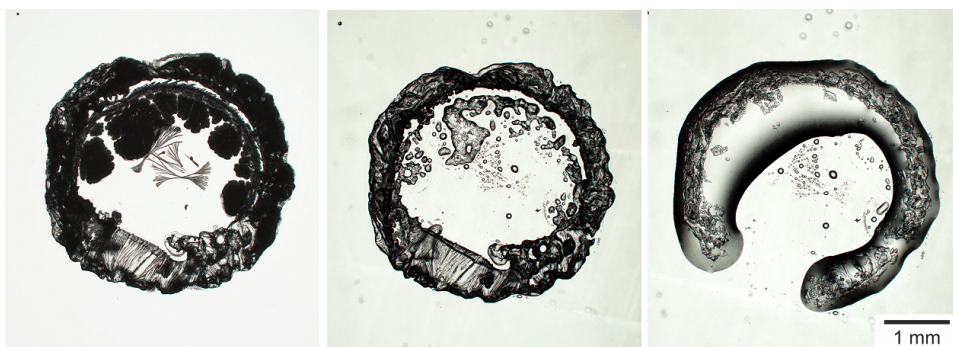
tět delikvescencí bez přechodné tvorby fáze doprovázené mohutnou změnou objemu, jako to bylo v případě delikvescence laboratorních krystalů. Nejprve se začínají rozpouštět krystaly, které jsou v kontaktu s podložním mikroskopickým sklem. Poté dochází k postupnému pohlcování vzdušné vlhkosti a postupujícímu rozpouštění (obr. 3.14). Pokud by byly krystaly ponechány v prostředí vysoké RV nad rovnovážnou relativní vlhkostí (RRV) soli při dané teplotě dostatečně dlouhou dobu, zcela by se rozpustily.

Takto se chovaly všechny krystaly thenarditu vzniklé z kapky roztoku v podmínkách nízké RV (< 30 %) a při teplotě do 25 °C. Poté byly zvlhčovány krystaly vzniklé při různých teplotách (od 40 °C do 110 °C) a velmi nízké RV (< 20 %) v laboratorní sušárně. Ke změně došlo až při zvlhčení krystalů



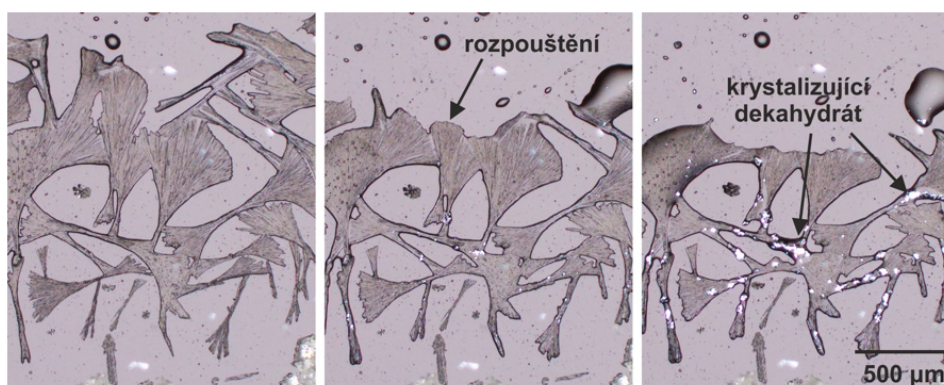
**Obrázek 3.14:** Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách  $22^{\circ}\text{C}$  a  $RV < 30\%$ .

thenarditu, které vznikly při vysokých teplotách a velmi nízké relativní vlhkosti v sušárně ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $RV < 20\%$ ). Při vystavení soli vysoké  $RV$ , která je vyšší než její  $RRV$  ( $RV > RRV$ ) se nejdříve začínají rozpouštět nejjemnější krystaly, na jejichž povrchu se vlivem kapilární kondenzace vysráží vzdušná vlhkost jako první (obr. 3.14 až obr. 3.17). Postupně se začíná vodní film tvořit i na krystalech větších, které se takto postupně rozpouštějí. Ze sekvence snímků na obr. 3.16 je patrné, že při delikvescenci jemných krystalů anhydritu začínají z přesyceného roztoku krystalizovat malé krystalky mirabilitu, které po určitou dobu rostou. Růst krystalů mirabilitu pokračuje, dokud je přesycení roztoku udržováno buď vysycháním okolní kapaliny, nebo dalším rozpouštěním thenarditu. A opět platí pravidlo, že pokud jsou krystaly v roztoku stále vystaveny vysoké  $RV$  nad delikvescenční vlhkostí mirabilitu, jejich rozpouštění pokračuje až do úplného rozpuštění.



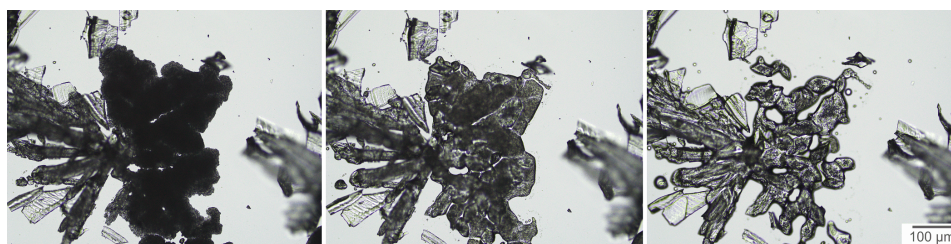
**Obrázek 3.15:** Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách  $110^{\circ}\text{C}$  a  $RV < 30\%$ .





**Obrázek 3.16:** Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách 110 °C a  $RV < 30 \%$ .

Na obr. 3.17 je detailně zobrazeno rozpouštění krystalů síranu sodného vzniklého v sušárně při  $RV < 20 \%$  a 50 °C. Ze sekvence je patrné, že k tvoření velkoobjemové fáze vlivem přesycení okolního roztoku při rozpouštění nejmenších krystalků nedochází.



**Obrázek 3.17:** Delikvescence krystalů thenarditu vykrytalizovaných v podmínkách 50 °C a  $RV < 20 \%$ .

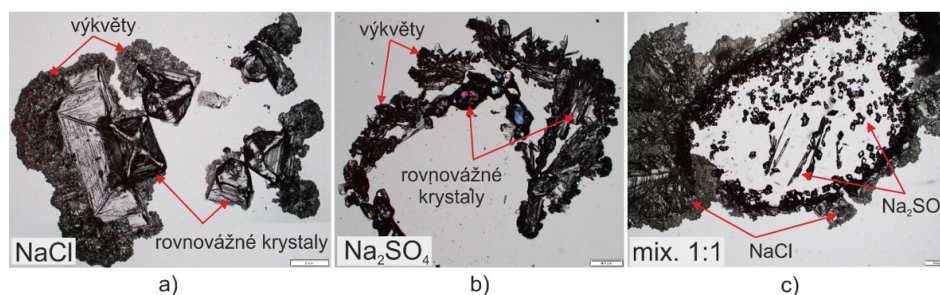
#### ■ Morfologie krystalů vzniklých při nízké a vysoké $RV$

Rychlost výparu roztoku síranu sodného úzce souvisí s okolní teplotou a  $RV$ , která ovlivňuje i morfologii vzniklých krystalů. Při vyšších teplotách (nad 60 °C) a nízké okolní  $RV (< 20 \%)$ , docházelo ke vzniku velkého množství mikrokrytalů obklopujících střed původní kapky roztoku. Po obvodu kapky krystalizovaly většinou velké krystaly. Porovnání morfologie krystalů vzniklých při 40 °C, 60 °C a 100 °C a  $RV < 20 \%$  je na obrázku 3.18.



**Obrázek 3.18:** Morfologie krystalů síranu sodného vykrytalizovaných v podmínkách 40 °C, 60 °C a 100 °C a RV < 20 %.

Tvar a velikost krystalů úzce souvisí s rychlostí výparu roztoku, který způsobuje přesycení v blízkosti rozhraní roztok / vzduch, tedy na okrajích kapky, kde začínají krystalizovat větší rovnovážné krystaly. V závislosti na okolní RV a tím pádem na rychlosti výparu roztoku, jsou velké rovnovážné krystaly obklopeny množstvím malých krystalků (zde označeno jako "výkvěty"). Platí pravidlo, že čím nižší okolní relativní vlhkost je, tím rychleji se roztok vypařuje a tím více výkvětů vzniká. Na obr. 3.19 jsou vyobrazeny výkvěty, které mohou při vhodných podmínkách zabránit zvýšenému výparu z povrchu kamene a způsobit tak hromadění větších rovnovážných krystalů blízko pod povrchem a způsobovat tak poškození.

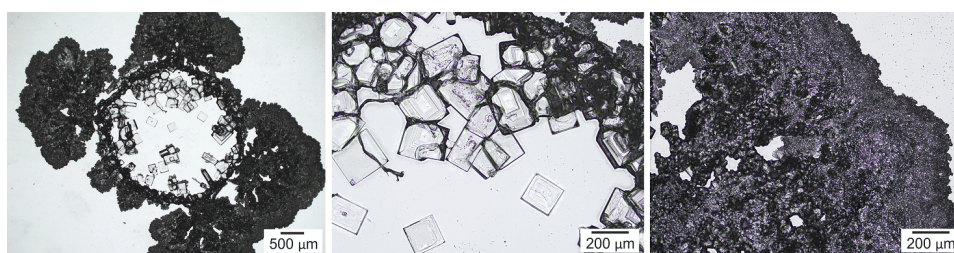


**Obrázek 3.19:** Morfologie krystalů chloridu sodného a), síranu sodného b) a jejich směsi c) vykrytalizovaných při pokojové teplotě a nízké RV.

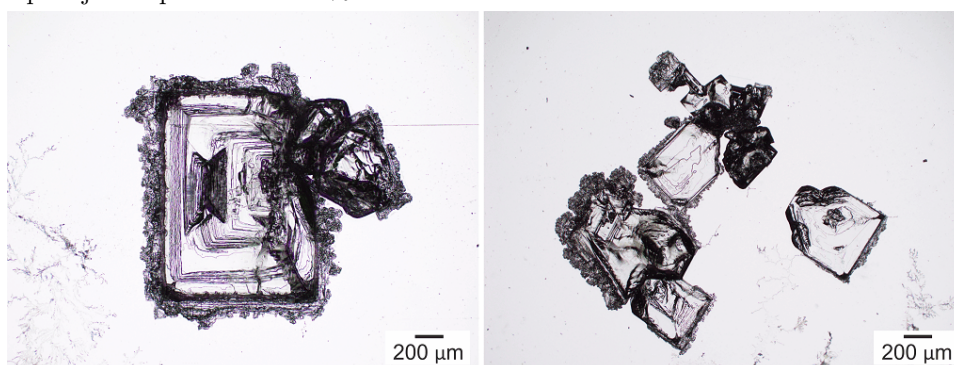
Chlorid sodný neboli halit krystalizuje v krychlové krystalové soustavě. Jeho rovnovážná relativní vlhkost (RRV) je při teplotě 20 °C rovna 75,4 %. Nad touto vlhkostí sůl v pevném skupenství absorbuje vzdušnou vlhkost a začne se rozpouštět. Pokud je kapka roztoku ponechána vykrytalizovat při nízké relativní vlhkosti (RV 30 %), začínají nejprve v roztoku při okrajích kapky



poblíž rozhraní roztok / vzduch vznikají kubické rovnovážně krystaly, které s postupujícím výparem rostou. Závěr krystalizace a vysychání se vyznačuje vznikem množství malých mikrokrystalů, které zvenjšku lemují velké rovnovážně kubické krystaly a kopírují obvod vysychající kapky ve tvaru kruhu (viz obr. 3.20). Tento jev je důsledkem intenzivního tečení roztoku (creeping), na který má největší vliv rychlost výparu. Tečení a následná krystalizace jsou podporovány jednak substrátem s hydrofilním povrchem (zde mikroskopické sklo) a jednak vlivem transportu roztoku kapilární sukčí v mikroporézním povrchu již existujících mikrokrystalků [78]. Kubické krystaly halitu uvnitř roztoku tak nemají dostatek času ani iontů na růst do velikosti. Při krystalizaci soli v podmínkách RV, která je jen o něco málo nižší než příslušná RRV soli, jsou především rozdílné rozměry kubických krystalů. V tomto experimentu byla kapka nechána krystalizovat v klima komůrce při RV blízké se RRV<sub>NaCl</sub> 75 % a teplotě do 25 °C. Z obr. 3.21 je patrné, že takto vzniklé krystaly jsou výrazně větší než krystaly vzniklé při RV 30 %. Výrazný je i úbytek v objemu vzniklých mikrokrystalů.



**Obrázek 3.20:** Morfologie krystalů chloridu sodného vykrytalizovaného při pokojové teplotě a RV 30 %.



**Obrázek 3.21:** Morfologie krystalů chloridu sodného vykrytalizovaného při pokojové teplotě a RV blízké 75 %.

Síran sodný má při krystalizaci v podmínkách RV 30 % a při teplotě 25 °C

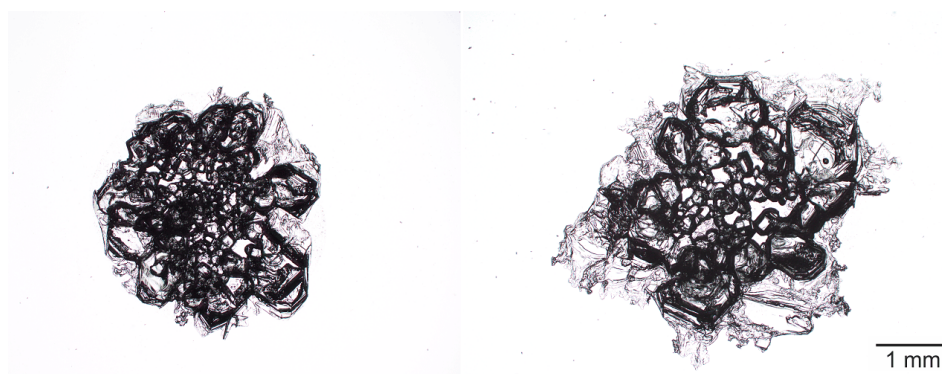
obdobně jako chlorid sodný tendenci tvořit množství mikrokrystalků kopírujících z vnějšího obvodu tvar původní kapky roztoku. Zcela dominující fází vznikající při těchto podmínkách by měl být dle fázového diagramu na obr. 1.12 bezvodý thenardit. Při vysychání dochází nejprve k postupné krystalizaci velkých rovnovážných krystalů v blízkosti okraje kapky, kde je vlivem výparu přesycení roztoku nejvyšší. Poté vznikají zárodky menších mikrokrystalků po obvodu kapky (obr. 3.22) a následně po úplném vyschnutí se všechny krystaly při nižší RV, zřejmě vlivem dehydratace, pokryjí velmi jemným povlakem bílých mikrokrystalků (viz. obr. 3.23). To, že se jedná o fází thenardit bylo následně potvrzeno imerzní metodou v oleji o  $n_D$  1,482. V podmínkách RV blízké hodnotě 85 % dochází také nejprve vlivem výparu a přesycení ke krystalizaci rovnovážných krystalů při okraji kapky. Krystaly dále rostou, až do úplného vyschnutí roztoku. Rozdíl je, že při vysoké RV se na závěr krystaly nepokryjí bílým povlakem (obr. 3.24). Při těchto teplotách a RV by měl krystalizovat dominantně mirabilit. RRV mirabilitu je rovna při 20 °C 95,6 %. Výsledné krystaly síranu byly foceny při různém režimu osvětlení. V procházejícím světle nebylo možné snímkovat síran vzniklý při RV 30 %, neboť pokrytí krystalů bílým povlakem tvoří neprůsvitnou krustu a umožňovalo použití pouze světla odraženého.



**Obrázek 3.22:** Krystalizace síranu sodného při pokojové teplotě a RV 55 %.



**Obrázek 3.23:** Morfologie krystalů síranu sodného vykrystalizovaného při pokojové teplotě a RV 30 %.



**Obrázek 3.24:** Morfologie krystalů síranu sodného vykrystalizovaného při pokojové teplotě a RV blízke 85 %.

### Krystalizace ze směsného roztoku chloridu a síranu v poměru 1:1

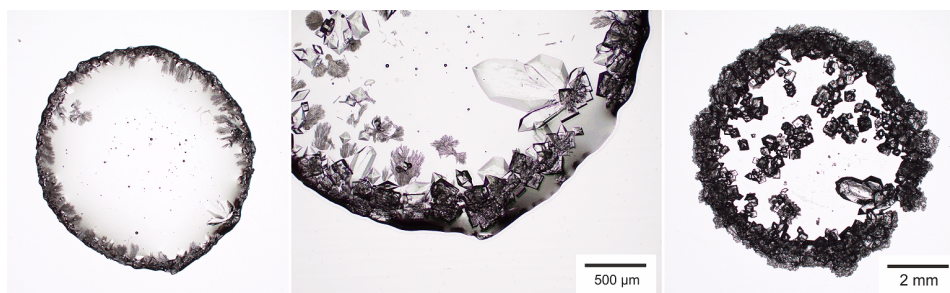
Současný výzkum krystalizace solí se stále více orientuje na studium chování směsných roztoků, neboť jeden druh soli se v zasolených objektech vyskytuje pouze zřídka. Rozdílné ionty přítomné v porézních roztocích mohou výrazně ovlivňovat rozpustnosti solí a tím i jejich chování v měnících se klimatických podmínkách. V této disertační práci se autorka zaměřila na směsný roztok chloridu a síranu sodného.

Chlorid sodný, ani síran sodný se vzájemně nemísí a z roztoku krystalizují jako dva oddělené minerály halit a thenardit či mirabilit. Chlorid může ještě za teplot pod bodem mrazu tvořit hydrát nazývaný se hydrohalit,  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ale tyto podmínky nejsou předmětem zájmu v této disertační práci. Síran sodný tvoří dále ještě dvě metastabilní fáze, bezvodou fázi III a heptahydrát ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Pro popis dynamiky krystalizace ze směsi solí byly připraveny nasycené roztoky síranu a chloridu sodného a smíchány v poměru 1 : 1. Rozpustnost chloridu sodného není příliš závislá na teplotě a při 20 °C činí 6,135 mol · kg<sup>-1</sup>, tj. přibližně 35 g soli na 100 g vody. Rozpustnost síranu sodného (mirabilitu) je při 20 °C 1,353 mol · kg<sup>-1</sup> a její hodnota s teplotou stoupá až na 3,45 mol · kg<sup>-1</sup> při 32 °C, což je hranice stability dekahydrátu. Rozpustnost bezvodého thenarditu naopak s teplotou klesá. Složení použitého směsného roztoku tedy odpovídá červenému kruhu ve fázovém diagramu na obr. 3.27.

Z kapky nasyceného roztoku opět jako v případě jednodruhových roztoků začaly nejprve růst krystaly v blízkosti rozhraní roztok / vzduch, kde vý-

### 3. Výsledky

parem vznikalo přesycení. Z obr. 3.26 je patrná výrazná frakcionace obou solí. Nejprve začaly po 404 minutách z přesyceného roztoku vznikat krystaly síranu sodného a až poté po 588 minutách dosáhl roztok přesycení vůči chloridu, jehož kubické krystaly započaly heterogenně tvořit zárodky a růst na krystalech síranu sodného. Chlorid sodný krystalizoval ve formě kubických krystalů tvořících pás těsně kopírující obvod kapky roztoku jak v případě RV 30 % tak i při RV 75 %. Síran sodný tvořil drobné jehličkovité krystaly, které narůstaly směrem do středu kapky, a lze je dle literatury [20] označit jako bezvodou fázi III. Metastabilní fáze III dále rekrystalizovala na pravidelné kosočtverečné krystaly thenarditu. Postupně začaly vznikat i větší rovnovážné krystaly uprostřed kapky roztoku. S dalším vysycháním rozměr krystalů rosti až do vyčerpání přísunu rozpuštěných iontů a do úplného vyschnutí roztoku (obr. 3.25).

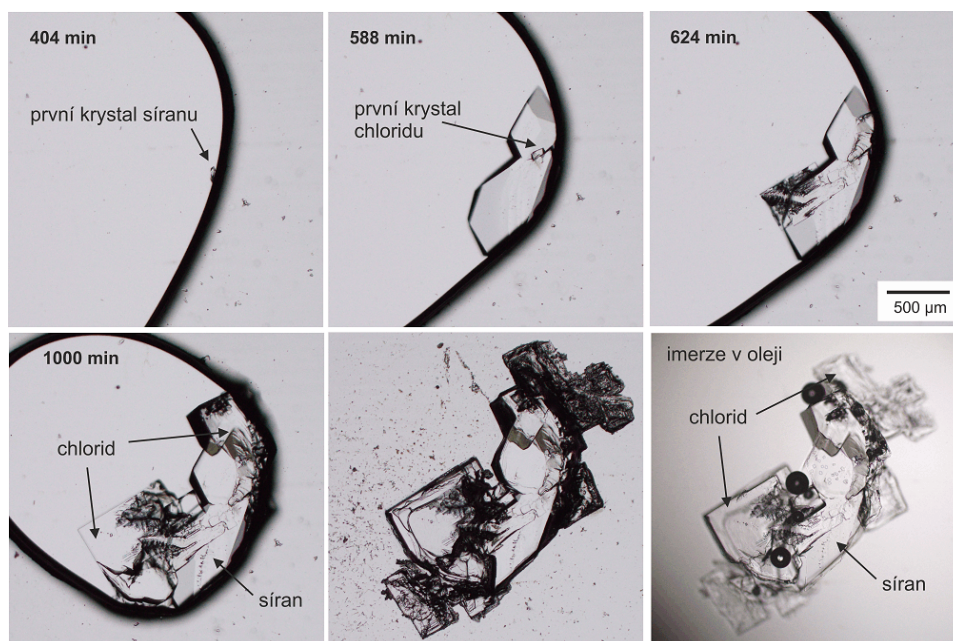


**Obrázek 3.25:** Dynamika krystalizace chloridu a síranu sodného při pokojové teplotě a RV 30 %.

Diagram na obr. 3.27 znázorňující rozpustnost síranu sodného v závislosti na koncentraci chloridu sodného v roztoku je převzat ze studie Shen a kol. [20] a platí pro teplotu 23 °C. Z tohoto diagramu je patrné, že mirabilit je termodynamicky stabilní pouze pokud koncentrace NaCl v roztoku nepřekročí  $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , poté už z roztoku krystalizuje společně s NaCl bezvodý  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Diagram na obr. 3.27 vpravo znázorňuje průběh krystalizace při RV 75 %, a je z něj patrné, že v roztoku nevznikají jako první jehličky metastabilní fáze III, ale rovnou bezvodý thenardit. Nicméně, prvotní krystalizace metastabilní fáze III nelze ani při vysokých RV vyloučit, neboť v dalších experimentech při vysoké RV jako první fáze III vznikala, viz. obr. 3.30.

Při RV rovné hodnotě 30 % došlo při závěrečném vysychání k tvorbě výrazných kostrovitých útvarů vyrůstajících směrem ven z původního obvodu kapky

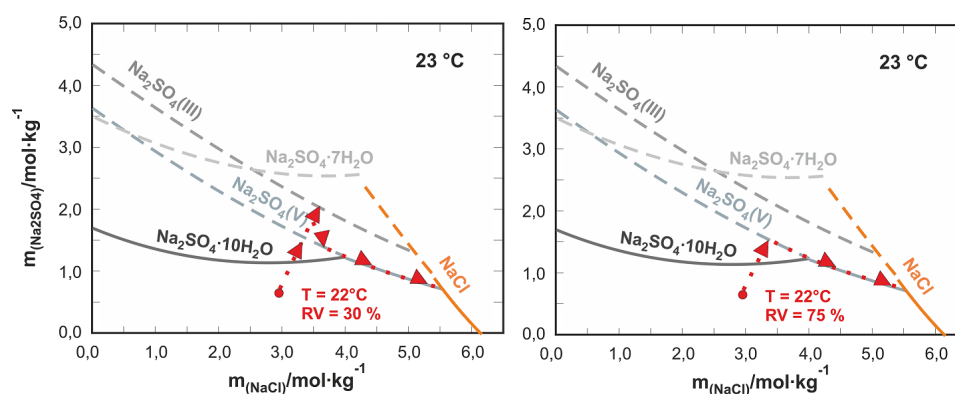




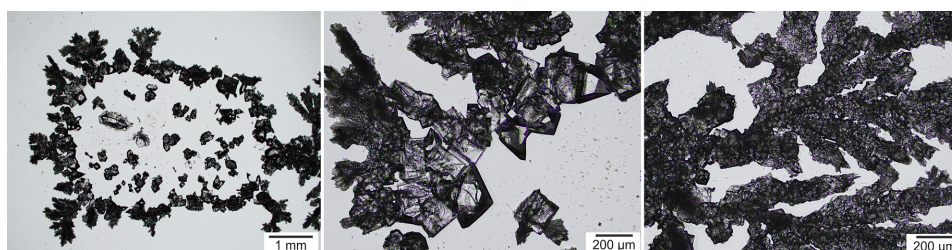
**Obrázek 3.26:** Dynamika krystalizace chloridu a síranu sodného při pokojové teplotě a RV blízke 75 %.

roztoku (viz. obr. 3.28). Pro rozlišení, jakým druhem soli jsou tyto útvary tvořeny, bylo opět využito imerzní metody s olejem o indexu lomu  $n_D$  1,482, kdy reliéf kolem krystalů thenarditu mizí, zatímco u kubických krystalů chloridu sodného zůstává černý lem. Ze snímků na obr. 3.29 je patrné, že hlavní příčinou vzniku kostrovitého vzhledu je narůstání drobných kubických krystalků chloridu sodného na sebe, tzv. solný creep. Tyto struktury by mohly být výsledkem růstu z velmi přesyceného roztoku vůči NaCl a popisují je kinetické modely, neboť rohy krychlí jsou nejvhodnějšími oblastmi pro sekundární nukleaci a růst dalších kubických krystalů [79]. Síran sodný tvoří drobné jehličkovité krystaly na okrajích kubických krystalů chloridu.

Při RV blízke hodnotě 75 % k tvorbě kostrovitých útvarů na vnějším obvodu nedochází. Zajímavá je během postupného vysychání roztoku morfologická přeměna jehličkovitých krystalů síranu sodného (metastabilní fáze III) na velké kosočtverečné krystaly thenarditu (fáze V) (viz. obr. 3.30 vlevo). S použitím imerzní metody bylo potvrzeno, že při RV 30 % i RV 75 % je dominantní fází síranu sodného bezvodý thenardit. Pro vznik mirabilitu bychom dle fázového diagramu museli snížit experimentální teplotu při RV 75 % pod přibližně 20 °C.

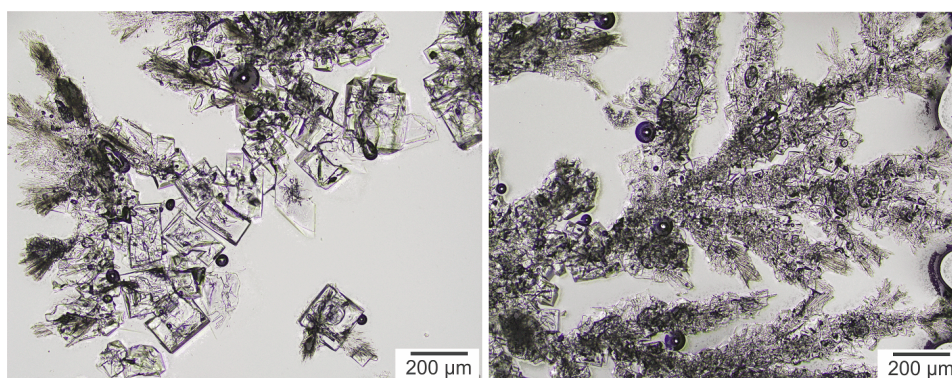


**Obrázek 3.27:** Křivky stability jednotlivých fází ve fázovém diagramu pro směsný roztok síranu a chloridu sodného při teplotě 23 °C. Červený puntík označuje složení směsi použité pro experimenty. Převzato z [20].

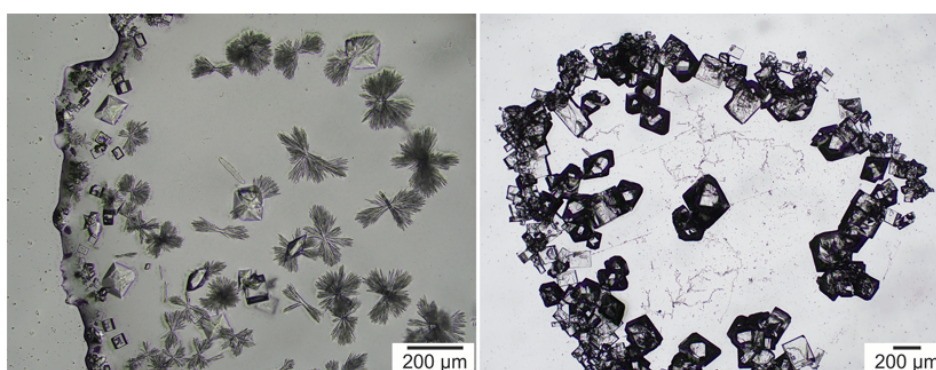


**Obrázek 3.28:** Morfologie krystalů chloridu a síranu sodného vzniklých ze směsného roztoku při pokojové teplotě a RV 30 %.

Z experimentů popsaných v literatuře (např. [80]) je známo, že rozpustnosti a s nimi spojené RRV jednotlivých solí ve směsi jsou ovlivněny přítomností ostatních iontů. Zde se potvrdilo, že při uzavření roztoku do klima komůrky, kde byla vlhkost blízko hodnotě 85 % nedocházelo k žádné krystalizaci a ionty solí zůstávaly volně rozpuštěné v roztoku. Krystalizace obou solí nastala až při hodnotách RV pod 75 %, což je  $RRV_{NaCl}$  při 20 °C. Pro modelování typů krystalizujících solí ze směsných roztoku při měnící se RV slouží program RUNSALT [81, 82]. Graf generovaný programem pro naše složení směsného roztoku vzniklého smícháním stejného objemu nasyceného roztoku síranu sodného a stejného objemu nasyceného roztoku chloridu sodného je zobrazen na obr. 3.31. Z grafu je patrné, že z roztoku o tomto složení vznikají poměrově 2 moly  $RRV_{NaCl}$  ku 1 molu  $Na_2SO_4$ , tzn. krystalů chloridu sodného by mělo objemově vznikat 2x více. Nicméně z fotografií z optického mikroskopu nebylo možno určit, zda tomu opravdu tak je. Křivky stability solí jsou v programu RUNSALT vypočteny pro interval RV 20 % až 98 % při konstantní

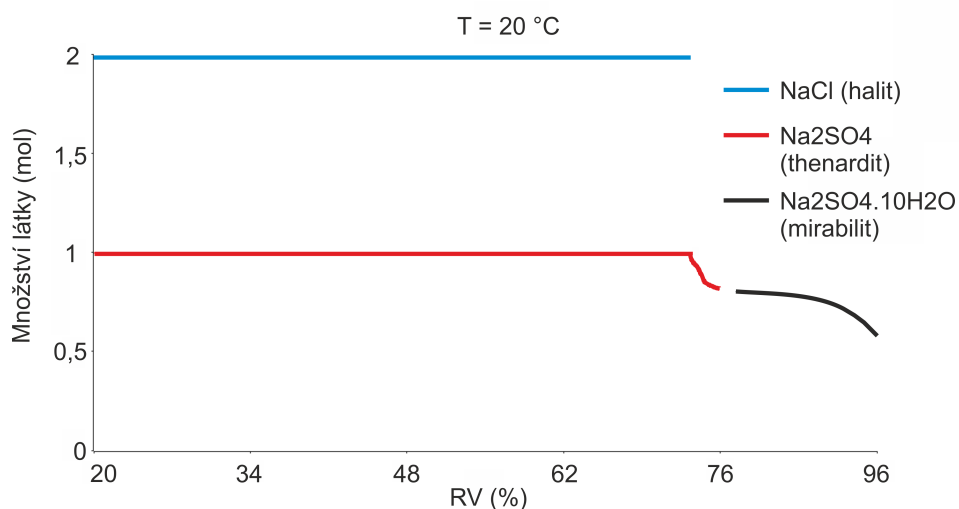


**Obrázek 3.29:** Identifikace minerálních fází pomocí imerzního oleje.



**Obrázek 3.30:** Morfologie krystalů chloridu a síranu sodného vzniklých ze směsného roztoku při RV 75 %.

teplotě 20 °C. Chlorid sodný tvoří v tomto intervalu pouze jednu formu a to minerál halit, který je stabilní až do RV 74 %. Nad touto vlhkostí se začíná vlivem delikvescence rozpouštět. Je vidět, že hodnota 74 % je o 1 % nižší než  $RRV_{NaCl}$ , který by krystalizoval z jednodruhového roztoku. Síran sodný tvoří v uvedeném intervalu dvě stabilní fáze. V intervalu 20 % až 73,2 % tvoří thenardit a nad touto vlhkostí dominuje hydratovaná fáze mirabilit s  $RRV_{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O}$  91,8 %.  $RRV$  obou síranových fází se ve směsném roztoku opět dle modelu liší od  $RRV$  obou fází vzniklých z jednodruhového roztoku o přibližně 3 %.



**Obrázek 3.31:** Graf stability chloridu a síranu sodného vzniklých ze směšného roztoku v poměru 1:1 vygenerovaný programem Runsalt 1.9.

### 3.5 Studium distribuce soli v pískovci Mšené při různých podmínkách

Studium bylo provedeno za účelem popisu vlivu opakovaných cyklů zavodnění a vysoušení a s ní spojené rekrystalizace na migraci a distribuci soli uvnitř porézního prostoru pískovce. Podrobné schéma provedených experimentů a příslušných podmínek je uvedeno na obr. 2.13 v Experimentální části v kapitole 2.4.3.

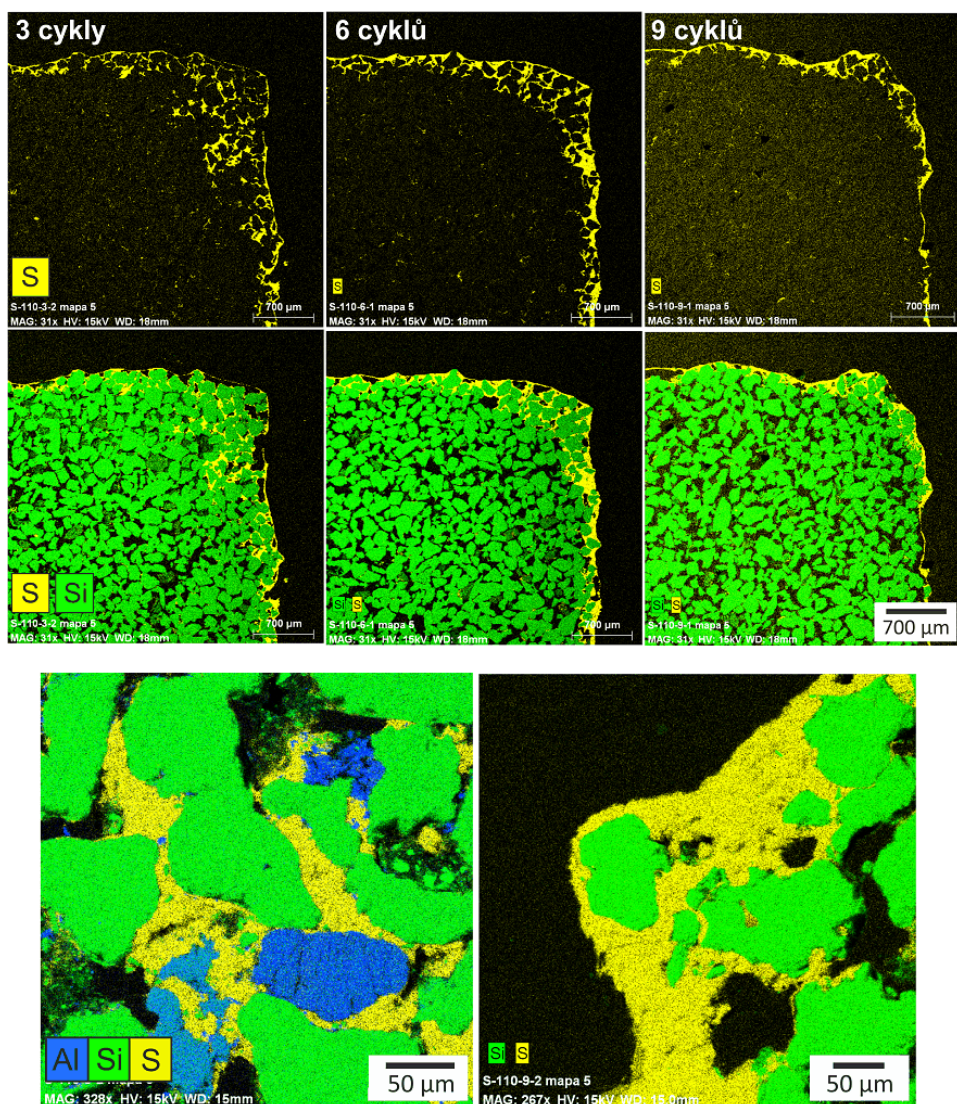
#### 3.5.1 Síran sodný

##### Cyklování vodou a vysoušení v sušárně při 110 °C

Při tomto experimentu byla sledována změna distribuce soli uvnitř testovacích válečků mšenského pískovce při cyklech rozpouštění a následné krystalizace vyvolaných opakovaným zavodněním destilovanou vodou a vysoušením v sušárně při teplotě 110 °C. Krystaly síranu sodného jsou nejvíce nahromaděny





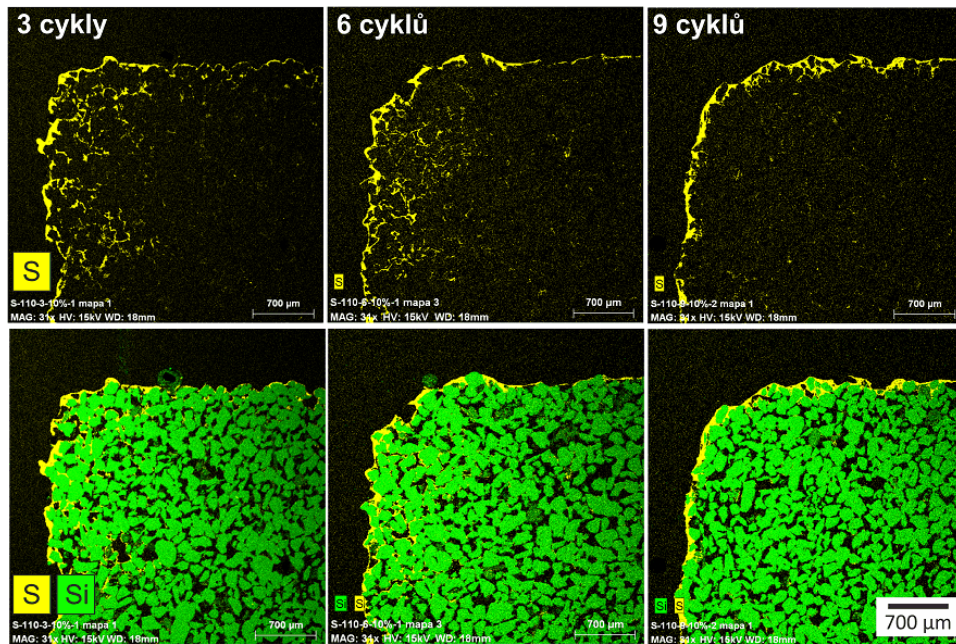


**Obrázek 3.32:** Nahoře: Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány destilovanou vodou. Dole: Detail porézního prostoru pískovce vyplněného krystaly síranu sodného a detail solné krusty na povrchu.

### Impregnace 10 % roztokem a vysoušení při 110 °C

I při opakované impregnaci 10 % roztokem síranu sodného dochází k migraci soli směrem k povrchu. Po prvních 3 cyklech je sůl nahromaděna ve vrstvě o tloušťce zhruba 1 mm pod povrchem a množství krystalů vzrůstá směrem

k povrchu, kde tvoří velmi tenkou krustu. Po 6 cyklech krusta na povrchu mohutní a sůl se postupně z vyšších hloubek vymývá a rekrystalizuje blíže u povrchu. Po 9 cyklech se krystaly síranu sodného téměř výhradně koncentrují na povrchu ve formě krusty a v prvních 200  $\mu\text{m}$  pod povrchem, i když dochází k doplňování soli z opakovaných impregnací 10 % roztokem (obr. 3.33).



**Obrázek 3.33:** Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem síranu sodného.

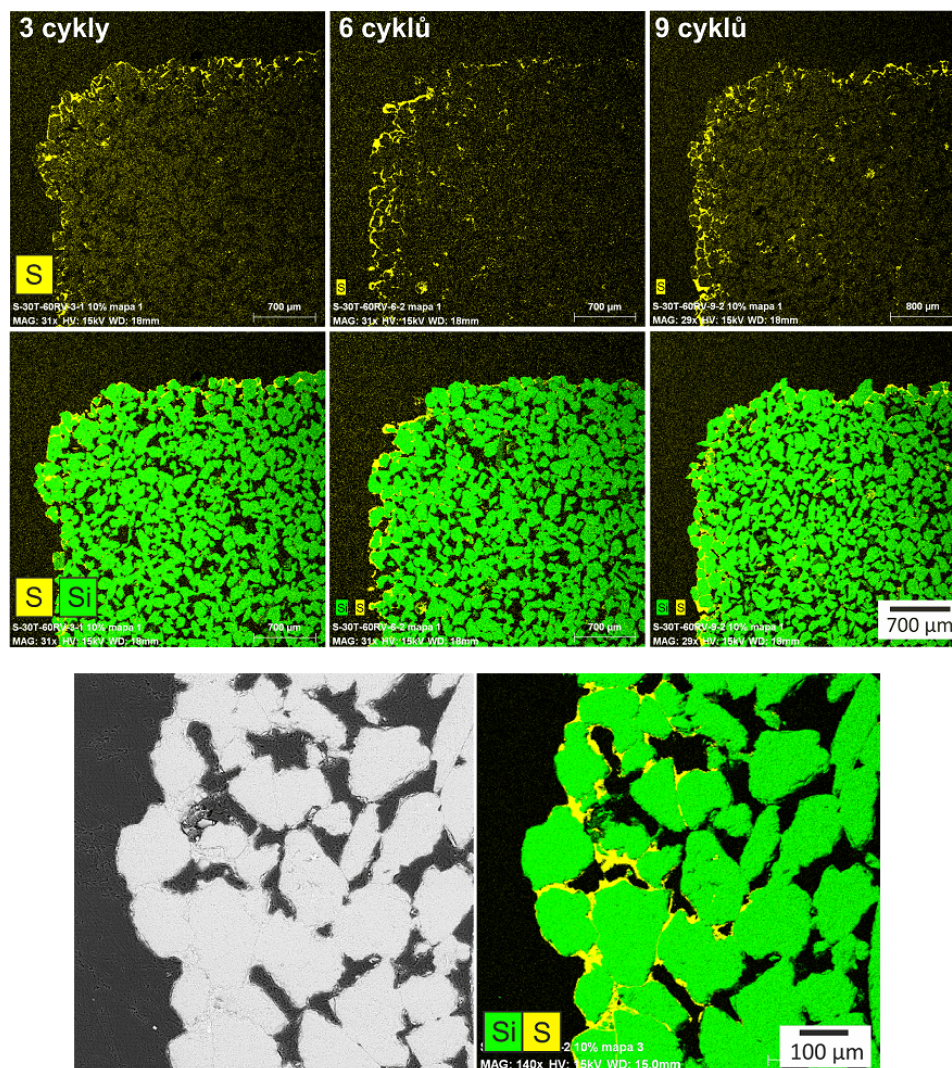
#### Impregnace 10 % síranu sodného a sušení při 25 °C a RV 60

Z prvkových map je patrné, že opakovaná impregnace 10 % roztoku síranu sodného a zejména vysoušení v podmínkách vyšší relativní vlhkosti 60 % způsobuje výrazně nižší migraci soli směrem k povrchu. Sůl se také výrazněji koncentruje ve větší hloubce pod povrchem ve formě izolovaných oblastí (viz. obr. 3.34 vpravo). Výsledky dokládají fakt, že suché podmínky a vysoké teploty způsobují migraci a krystalizaci soli na povrchu, nebo těsně pod ním, zatímco vyšší okolní relativní vlhkost způsobuje ve větší míře krystalizaci uvnitř porézní struktury kamene. Z mikrografie na obr. 3.34 vlevo dole je patrné, že intenzita signálu BSE elektronů je téměř totožná s intenzitou BSE



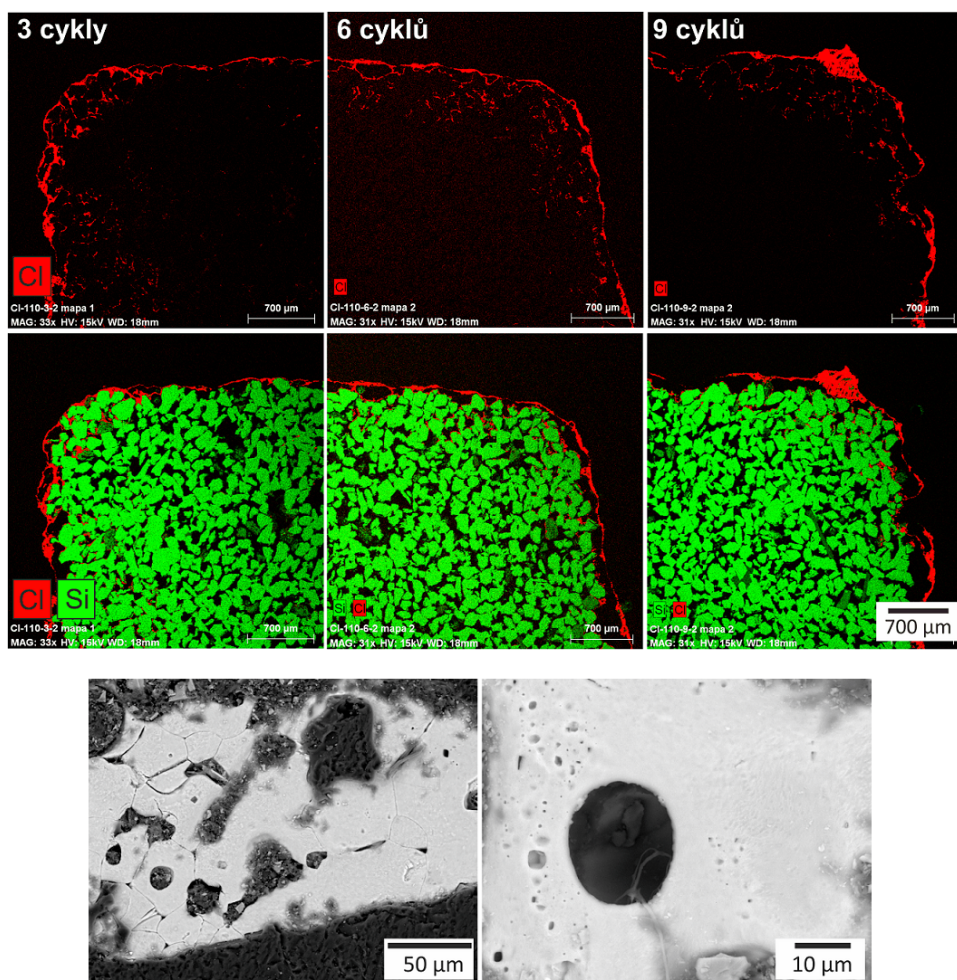
### 3. Výsledky

odrážených křemenem. Proto je nutné pro odlišení soli od zrn pískovce využít mapování EDX detektorem (obr. 3.34 dole vpravo).



**Obrázek 3.34:** Nahoře: Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli při RV 60 % a teplotě 25 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zvlhčovány 10 % roztokem síranu sodného. Dole: Porézní prostor pískovce blízko povrchu vyplněný krystaly síranu sodného.





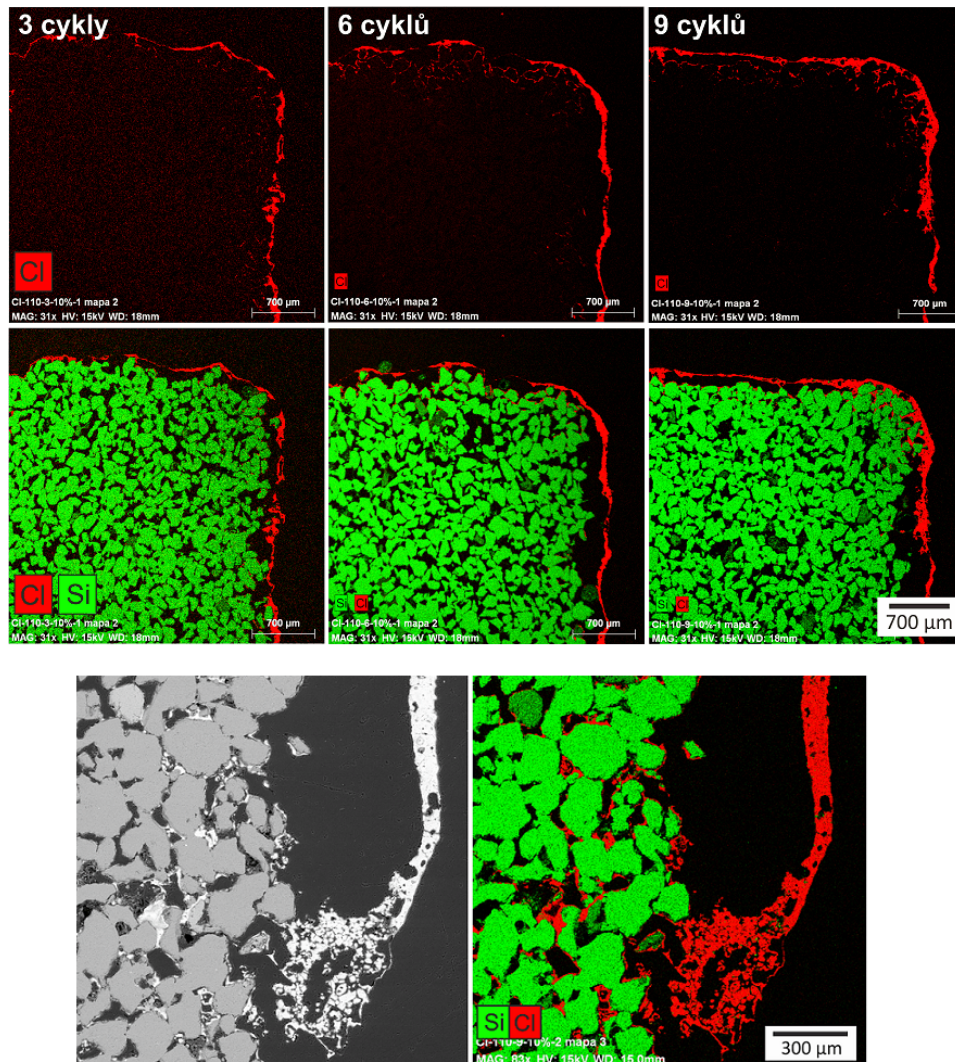
**Obrázek 3.35:** Nahoře: Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány destilovanou vodou. Dole: Detail solné krusty pískovce.

### ■ Impregnace 10 % roztokem a vysoušení při 110 °C

Při impregnaci 10 % solným roztokem se do porézní struktury dostává 10x méně chloridových a sodných iontů, než v případě impregnace nasyceným roztokem. Tento fakt se odráží v daleko nižší koncentraci soli vykrystalizované pod povrchem kamene po 3 cyklech. Dochází spíše k tvorbě kompaktní vrstvy, krusty na povrchu, která s přibývajícím počtem cyklů zasolení mohutní. Její růst je podporován migrací a krystalizací iontů na povrchu pocházejících jednak z rozpuštěných krystalů soli distribuovaných hlouběji v porézní struk-



tuře a jednak z impregnačního roztoku, který je aplikován při každém cyklu zasolení a vysychání. Nicméně, při neustálém doplňování soli z impregnačního 10 % roztoku se pod krustou velice blízko pod povrchem začínají v porézním prostoru hromadit krystaly chloridu sodného, které mohou při vyplnění pórů a opakovaném rozpouštění a krystalizaci vyvolávat tahové napětí a způsobovat oddělování a odpadávání jednotlivých zrněk 3.36. Degradace kamene se však ani po 9 cyklech neprojevila.

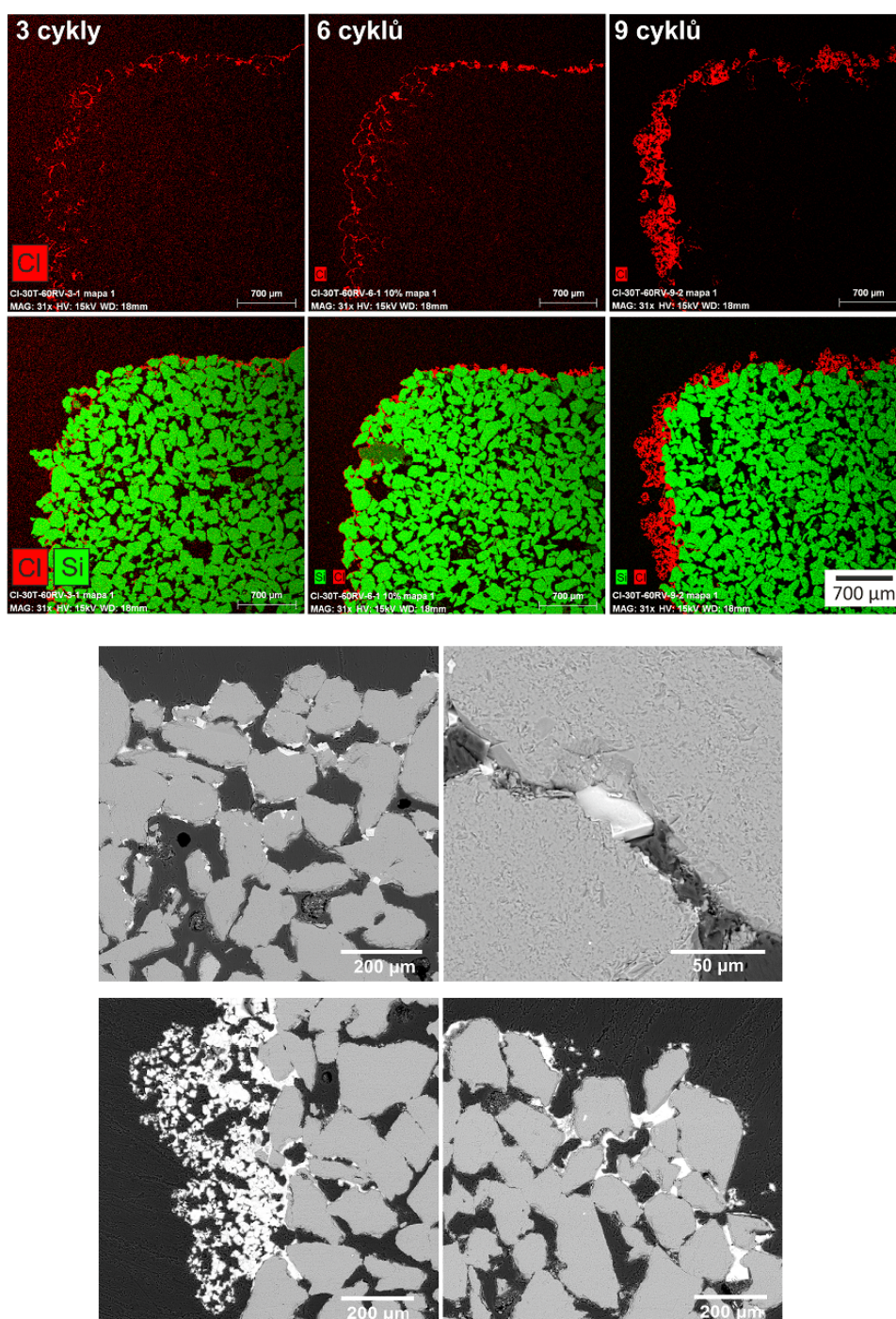


**Obrázek 3.36:** Nahoře: prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem chloridu sodného. Dole: detail solné krusty na povrchu pískovce.

■ **Impregnace 10 % roztokem chloridu sodného a sušení při 25 °C a  
RV 60**

Velkým rozdílem oproti předchozím experimentům je krystalizace velkých kubických rovnovážných krystalů chloridu sodného, která je výsledkem vyšší RV - 60 %. Krystaly se vyskytují až do hloubky přibližně 500  $\mu\text{m}$  a jejich množství klesá s rostoucí hloubkou v řezu. Při postupném doplňování iontů z impregnačního roztoku nejen mohutní povrchová krusta, ale dochází i k vyplňování povrchu nejbližších pórů mezi zrnky pískovce krystaly soli. Vyplňování pórů a mohutnění krusty je způsobeno, tak jako v předešlém případě, doplňováním soli vymýváním z porézního prostoru a z impregnačního roztoku (obr. 3.37).





**Obrázek 3.37:** Nahoře: Prvkové mapy znázorňující migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci soli při RV 60 % a teplotě 25 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zvlhčovány 10 % roztokem chloridu sodného. **Uprostřed:** rovnovážné krystaly v porézním prostoru pískovce po 6 cyklech a detail velkého kubického krystalu v porézním prostoru mezi dvěma zrna křemene. **Dole:** detail povrchové krusty na povrchu pískovce a chlorid sodný v porézním prostoru pískovce po 9 cyklech.

### ■ 3.5.3 Směs síranu sodného a chloridu sodného v poměru 1:1

Při experimentech se směsným roztokem síranu a chloridu sodného jsme neprováděli sérii prvních cyklů popsanych v schématu na obr. 2.13 jako "Procedura 1" (viz. Experimentální část, kapitola 2.3.4), neboť v tomto typu experimentu dochází vždy jen k vymývání soli směrem k povrchu. Na základě pozorování z optického mikroskopu a SEM tvoří chlorid sodný i síran sodný dva oddělené minerály a vzájemně se nemísí.

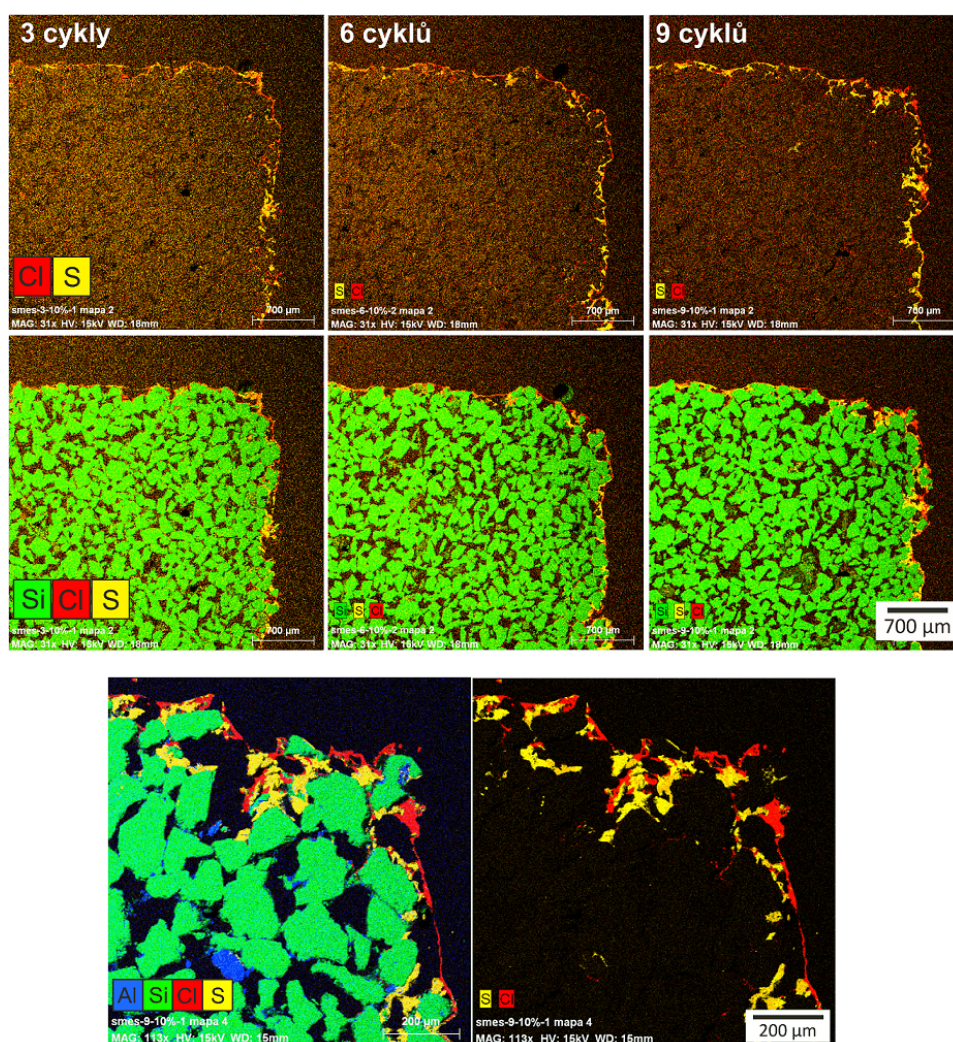
#### ■ Impregnace 10 % směsným roztokem a vysoušení při 110 °C

Každá sůl krystalizuje odděleně. Opět jako v případě popisu morfologie a distribuce krystalů vzniklých z kapky směsného roztoku při nízké RV studovaných v optickém mikroskopu docházelo ke koncentrování chloridu sodného blíže povrchu a hlavně na povrchu ve formě krusty. Síran sodný se hromadil spíše pod chloridem do větší hloubky, obr. 3.38.

#### ■ Impregnace 10 % směsným roztokem a sušení při 25 °C a RV 60

Hlavním rozdílem oproti podmínkám v suchém prostředí je distribuce obou solí. Síran sodný se hromadí spíše blíže povrchu, zatímco chlorid sodný krystalizuje i ve větší hloubce pod povrchem přibližně do 500  $\mu\text{m}$ . Největší množství soli je v rozích vzorku. Z prvkových map na obr. 3.39 je patrné, že krystaly síranu sodného spíše vyplňují zcela porézní prostor mezi jednotlivými zrnky v blízkosti povrchu kamene, zatímco chlorid sodný tvoří povlak obalující jednotlivá zrna.





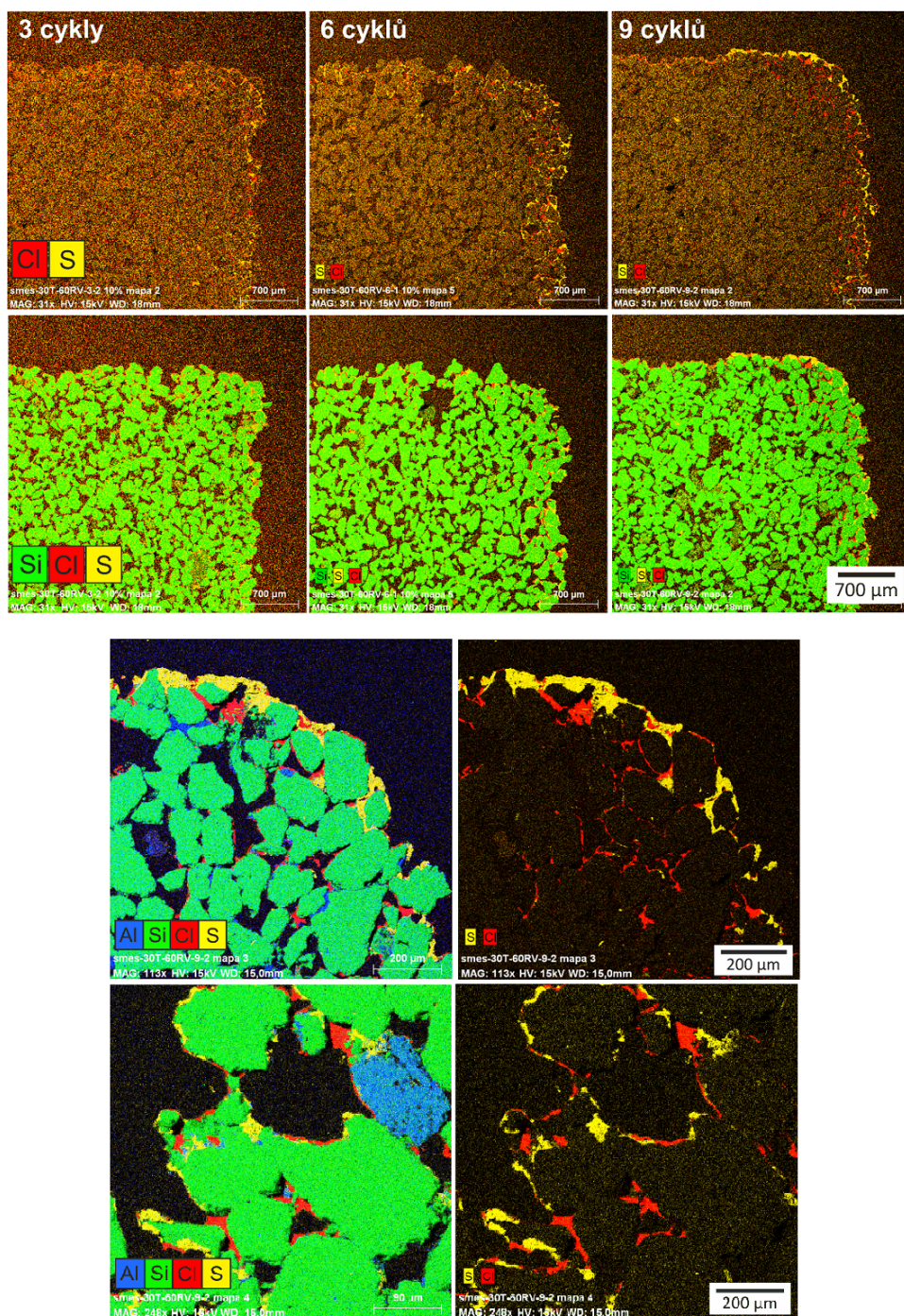
**Obrázek 3.38:** Nahoře: prvkové mapy znázorňující distribuci a migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci solí ze směsného roztoku v sušárně při velmi nízké RV a teplotě 110 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zvlhčovány 10 % roztokem směsného roztoku. Dole: detail distribuce chloridu a síranu sodného.

#### 3.5.4 Výpočtová tomografie

Obdobné výsledky jako z leštěných nábrusů sloužících pro výzkum distribuce soli s narůstajícími cykly rozpouštění – krystalizace bylo možno získat i z dat pořízených v tomografu. Síran sodný (thenardit) krystalizoval při RV 40 % a teplotě 25 °C. Při zavodnění destilovanou vodou došlo k částečnému, v

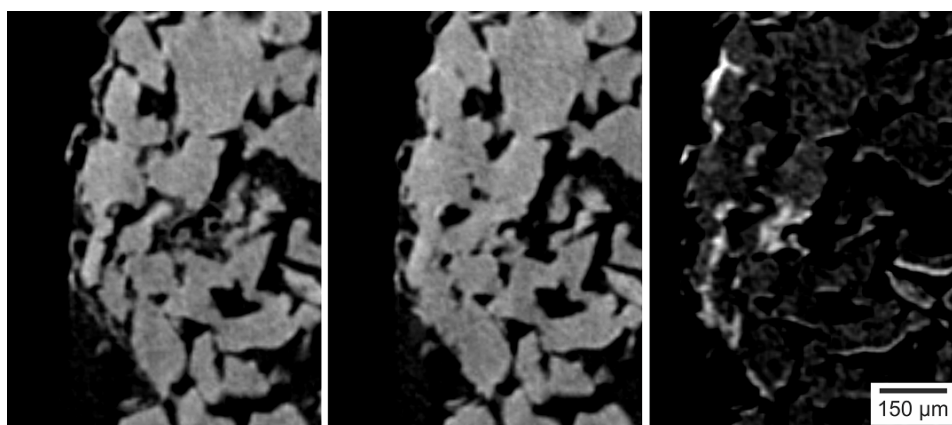


### 3. Výsledky



**Obrázek 3.39:** Nahoře: prvkové mapy znázorňující distribuci a migraci soli při opakovaném rozpouštění a krystalizaci solí ze směsného roztoku při RV 60 % a teplotě 25 °C. Testovací válečky byly na počátku každého cyklu zavlhčovány 10 % roztokem směsného roztoku. Dole: detail distribuce chloridu a síranu sodného.

některých případech, k úplnému rozpuštění soli a k její migraci a následné krystalizaci na povrchu a mezi zrna pískovce. Docházelo tedy k jakémusi zahušťování v pórech mezi zrna, které byly nejbližší povrchu, a k růstu povrchové krusty soli. Tento jev je dobře patrný na obr. 3.40, kde vlevo je detail povrchu pískovce po prvním zasolení, uprostřed je ta samá oblast po rozpuštění a rekrystalizaci síranu sodného a vpravo je rozdíl těchto dvou snímků. Bílé oblasti představují novotvořenou sůl, která se na povrchu a mezi zrna nahromadila po 1 cyklu delikvescence / rekrystalizace.



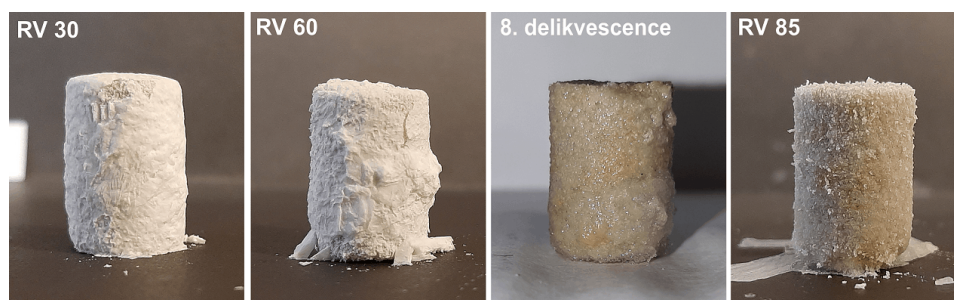
**Obrázek 3.40:** Detail struktury pískovce obsahujícího síran sodný. **Vlevo:** pískovec se solí po počátečním zasolení, **uprostřed:** po 1 cyklu delikvescence / rekrystalizace, **vpravo:** rozdíl těchto dvou snímků, kde bílé oblasti představují novotvořenou sůl.

### 3.6 Degradace pískovce Mšené způsobená krystalizací solí

Válečky pískovce po 9 cyklech zvlhčení buď vodou, nebo 10 % roztokem soli nevykazovaly žádné poškození, neboť pravděpodobně došlo vždy k tak velkému naředění roztoku, že se sůl zcela rozpustila a migrovala směrem k povrchu. Poškození v kamenech bylo proto iniciováno rekrystalizačními cykly způsobenými opakovaným zvýšením RV nad RRV příslušných solí po dostatečně dlouhou dobu tak, aby se sůl stihla zcela rozpustit. Následně byla RV snížena a sůl ponechána vykristalizovat.

### 3.6.1 Síran sodný

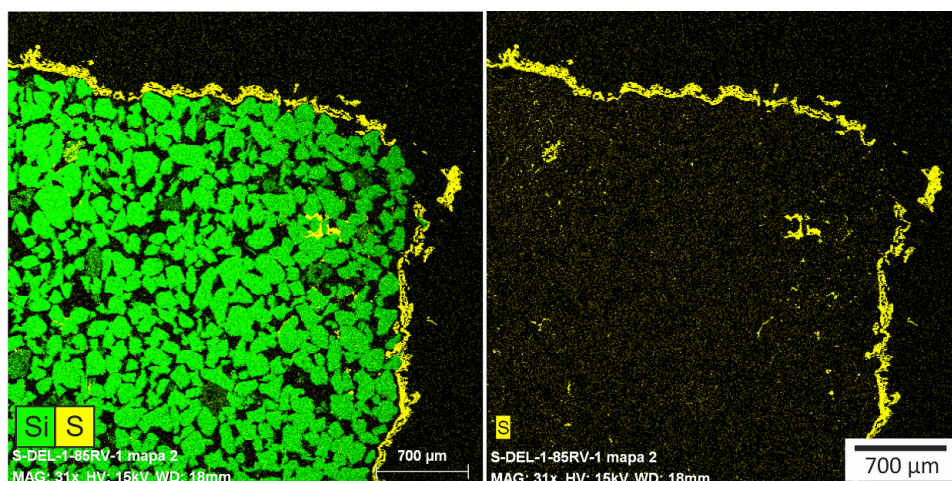
Na obr. 3.41 jsou snímky válečků pískovce Mšené impregnované nasyceným roztokem síranu sodného, které vysychaly při konstantní teplotě 20 °C a RV 30 % (vlevo) a RV 60 % (uprostřed).



**Obrázek 3.41:** Vzhled testovacích válečků pískovce před a po několika cyklech delikvescence a rekrystalizace síranu sodného.

Na obr. 3.41 vpravo je snímek válečku přímo po provedení 8. rekrystalizačního cyklu. Pískovec je vlhký, neboť byl vytažen z prostředí s RV blízkou 100 %, aby bylo zajištěno rozpuštění síranu sodného delikvescencí. Při pravém okraji válečku na snímku jsou patrné shluky vyplavených zrněk písku oddělených od původní struktury. Rozsah poškození vzniklého při obou relativních vlhkostech byl obdobný a lze na základě pozorování a zkušeností tvrdit, že k poškození dochází zejména při krystalizaci velkých rovnovážných krystalů při vysychání, které zcela vyplňují póry mezi jednotlivými zrny. Ke krystalizaci dochází již při poklesu RV pod RRV síranu sodného (mirabilitu) v zóně výparu, tzn. pod 95 % při 20 °C. Zóna výparu, tzn. objem, ze kterého dochází k výparu kapaliny, je u každého kamene individuální a její velikost je závislá nejen na okolních podmínkách, ale i na vlastnostech kamene samotného, především na porositě a distribuci pórů. Vysychání při RV 30 % by mělo být rychlejší a časové okno pro krystalizaci síranu tedy kratší než v případě RV 60 %. Ačkoliv to tak ze snímků na obr. 3.41 nepůsobí a krusta na válečcích sušených v RV 30 % a RV 60 % vypadá mohutněji, z nábrusů a výsledků ze SEM vyplynulo, že při nižších RV dochází spíše ke krystalizaci soli uvnitř kamene, zatímco vyšší RV (zde 85 % RV a T 25 °C) podporuje krystalizaci síranu sodného spíše na povrchu kamene ve formě krusty (viz. prvkové mapy na obr. 3.42).

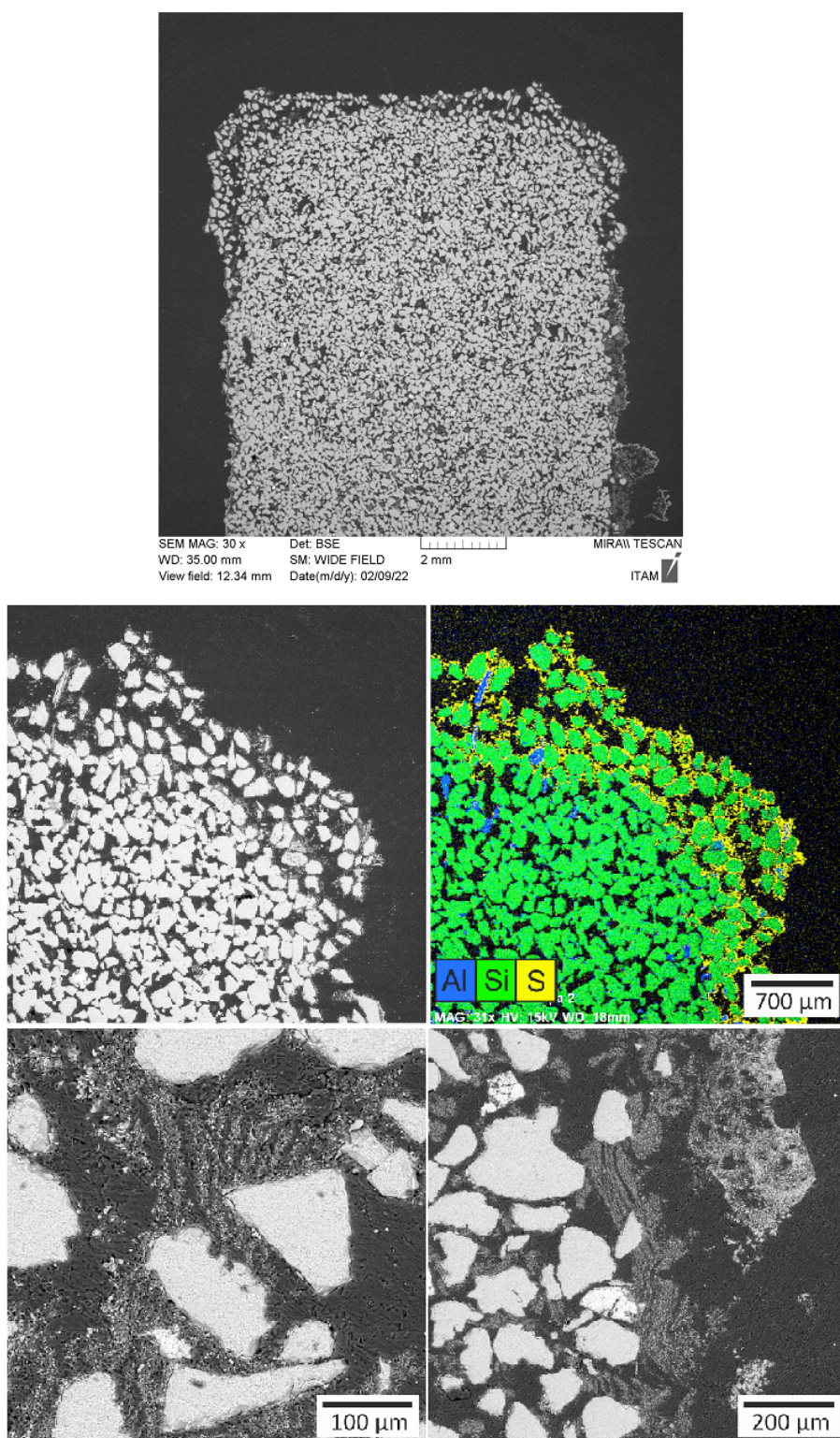




**Obrázek 3.42:** Prvková mapa distribuce síranu sodného vykrytalizovaného při RV 85 %.

Hlavním projevem degradace u pískovce z lokality Mšené-lázně je oddělování a odpadávání jednotlivých zrněk písku a to zejména v rozích vzorku, kde je i nahromadění soli nejvyšší. Dochází k celkovému zvětšení objemu válečku v horních partiích, neboť se v postižených oblastech zvyšuje porozita (obr. 3.43). Anglicky se tento typ zvětrávání nazývá "sanding" v češtině bohužel vhodný ekvivalent neexistuje. Zajímavé bylo pozorování vrstevnaté textury síranu (obr. 3.43 dole), která by mohla vznikat při dehydrataci mirabilitu na thenardit, tento jev implikuje důvod vzniku intenzivního poškození v případě zasolení porézních stavebních materiálů síranem sodným.

### 3. Výsledky

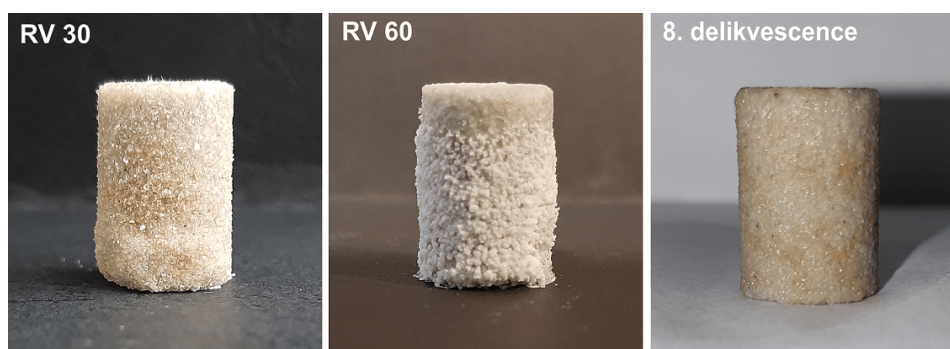


**Obrázek 3.43:** Mikrografie a prvková mapa řezu testovacího válečku pískovce po 8 cyklech delikvescence a rekrystalizace síranu sodného zobrazující masivní poškození v horních partiích kamene.



### 3.6.2 Chlorid sodný

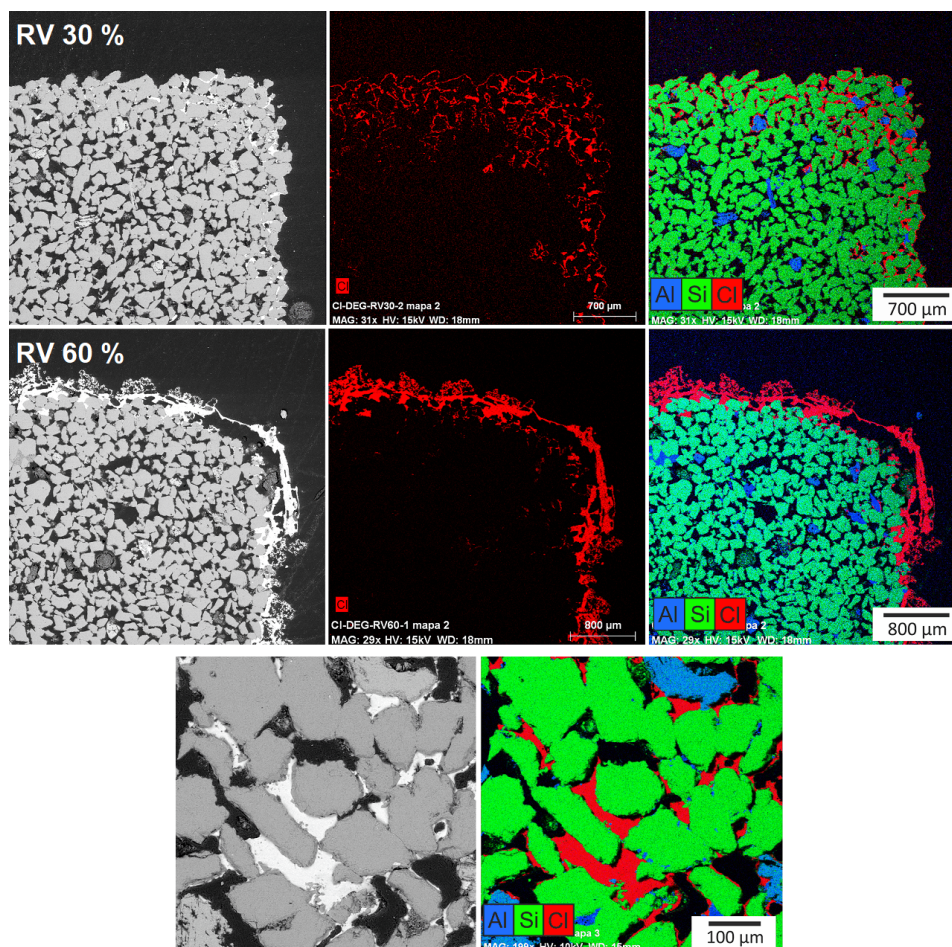
Na obr. 3.44 jsou snímky válečků pískovce Mšené impregnované nasyceným roztokem chloridu sodného, které vysychaly při konstantní teplotě 20 °C a RV 30 % (vlevo) a RV 60 % (uprostřed). Na obr. 3.44 (vpravo) je snímek válečku přímo po provedení 8. rekrystalizačního cyklu. Rozpouštění chloridu sodného delikvescencí a následná krystalizace při 25 °C a RV 30 % vedla k hromadění soli uvnitř struktury kamene. Zcela opačné chování vykazovala sůl v krystalizačních podmínkách 25 °C a RV 60 % a vyšší (až do  $RRV_{NaCl} = 75\%$ ). Výsledky se tak liší od distribuce soli po cyklech rozpouštění destilovanou vodou, kdy při nízké RV sůl měla tendenci migrovat k povrchu, kde vytvářela krustu a naopak při RV 60 % se chlorid hromadil v porézním prostoru pískovce. Chlorid sodný na rozdíl od síranu sodného však žádné viditelné poškození ani po 8 cyklech delikvescence / krystalizace nezpůsobil a ani při studiu leštěných nábrusů v SEM nebylo žádné oddělování jednotlivých zrnek zaznamenáno (obrázek 3.45). Krystaly chloridu sodného vzniklé při RV 60 % měly tendenci zcela vyplňovat porézní prostor mezi zrnky pískovce (obr. 3.45 dole).



**Obrázek 3.44:** Vzhled testovacích válečků pískovce před a po několika cyklech delikvescence a rekrystalizace chloridu sodného.

### 3.6.3 Směs solí v poměru 1:1

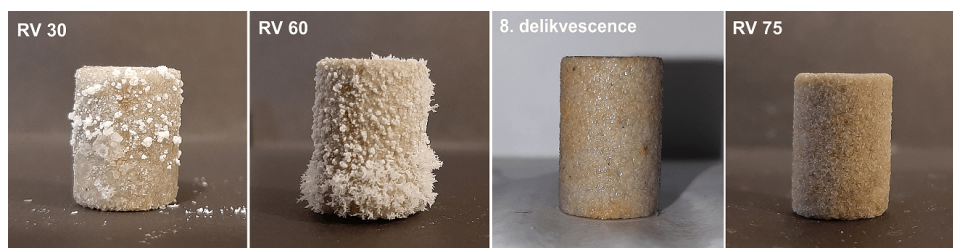
Při počáteční impregnaci válečků nasyceným roztokem směsi solí v poměru 1 : 1 došlo při vysychání při RV 60 % a teplotě 20 °C k výrazné krystalizaci výkvětů síranu sodného hlavně ve spodní části vzorku (obr. 3.46 uprostřed). Tento jev lze vysvětlit umístěním válečků do petriho misky se zvýšeným



**Obrázek 3.45:** Prvkové mapy znázorňující distribuci chloridu sodného vykrytalizovaného při 30 % RV **nahoře** a 60 % RV **uprostřed**. **Dole:** detail krystalů chloridu sodného vyplňujících porézní prostor mezi zrny pískovce.

okrajem, ve které se právě díky tomuto okraji a přítomnosti odpařujícího se roztoku lokálně zvyšuje okolní relativní vlhkost a síran tak má tendenci po několika cyklech krystalizovat i na povrchu ve formě výkvětů. Síran navíc tvoří zcela odlišné jehličkovité krystaly na rozdíl od kompaktní bílé krusty s několika viditelnými makrokrystaly ve spodní části válečku v případě použití čistého nasyceného roztoku (obr. 3.41 uprostřed). Na snímku po provedené 8. delikvescenci (obr. 3.46 vpravo) není patrné žádné viditelné poškození, které se také neprokázalo ani v mikroměřítku na nábrusech zkoumaných v SEM.

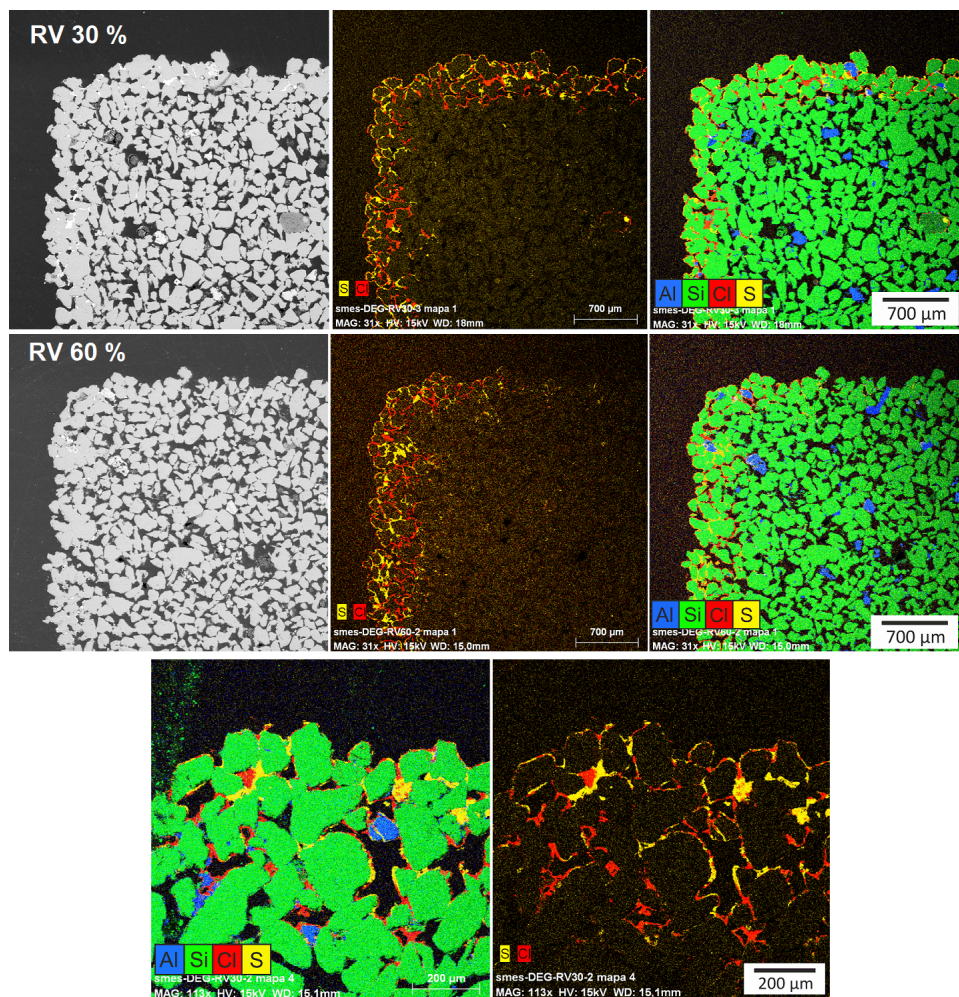
Ačkoliv byl přítomen síran sodný, při opakované krystalizaci soli ze směsi nedošlo k žádnému oddělování jednotlivých zrn jako v případě experimentu s



**Obrázek 3.46:** Vzhled testovacích válečků pískovce před a po několika cyklech delikvescence a rekrystalizace směsného roztoku.

čistým síranem sodným. Distribuce krystalů síranu sodného i chloridu sodného byla podobná v podmínkách RV 30 % i RV 60 % při teplotě 20 °C (obr. 3.47) a zasolení dosahovalo přibližně do hloubky 700  $\mu\text{m}$ . Z prvkových map je patrné, že krystaly síranu opět vyplňovaly zcela póry mezi zrny, zatímco chlorid sodný spíše obaloval zrna a tvořil tak tenký povlak pokrývající stěny pórů (3.47 dole). Z výsledků je patrné, že rozdíl v experimentálních RV při krystalizaci nebyl tak výrazný (30 %) a na distribuci soli mají daleko výraznější vliv velmi suché podmínky a vysoké teploty, které iniciují migraci soli více k povrchu kamene, jako tomu bylo na sledovaných nábrusech připravených z válečků pískovce cyklovaných v sušárně při RV < 20 % a 110 °C obr. 3.38. Pro kontrolu byly ještě vystaveny válečky zasolené směsným roztokem relativní vlhkosti 75 % a teplotě 25 °C. Ani tyto podmínky neiniciovaly migraci soli k povrchu a sůl zůstávala uvnitř porézní struktury.





**Obrázek 3.47:** Distribuce krystalů síranu a chloridu sodného vzniklých ze směsného roztoku při RV 30 % **nahoře** a RV 60 % **uprostřed**. **Dole:** prvkové mapy zaměřující se na detail distribuce krystalů síranu a chloridu sodného vzniklých ze směsi.

### 3.7 Degradace pískovce Mšené způsobená krystalizací síranu sodného - výpočtová tomografie

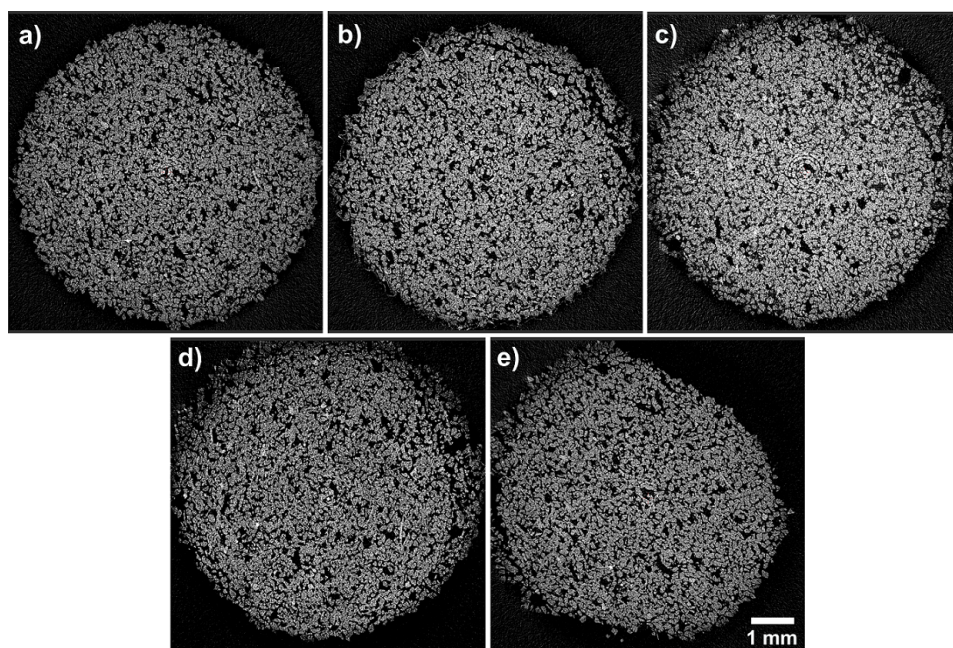
Hlavní výhoda výpočtové tomografie RTG zářením spočívá v plně 3D nedestruktivním zobrazování vnitřní struktury těles, v tomto případě pískovce, který tak může být postupně podroben několika ex-situ nebo in-situ experimentálními procedurám, přičemž je možné sledovat změny vyvolané působením solí v závislosti na okolních podmínkách v jednom a tom samém vzorku. V této práci bylo jednotlivé tomografické skeny nutné provádět co nejrychleji z hlediska možností daných zobrazovacím řetězcem, zejména s ohledem na výkon na terči použité rentgenky a citlivost, resp. dosažitelnou vyčítací frekvenci detektoru. Důvodem je, že teplotní změny probíhající uvnitř pískovce s obsahem soli, zejména po vyjmutí testovacího tělesa z lednice, by po delším postupném ohřívání vzorku uvnitř tomografu způsobovaly nestabilitu soli a její rozpad. S ohledem na cíl získat data s co nejvyšším možným rozlišením při uvážení požadavků na dobu trvání experimentu bylo dosaženo rozlišení řádově 5  $\mu\text{m}$  při době trvání jednoho tomografického skenu 20 minut. I přesto je možné vyčíst strukturální změny vyvolané objemovou expanzí síranu sodného, přičemž pro významné zvýšení rozlišení při současném zkrácení doby tomografického skenu by již bylo nutné uvažovat o kvalitativně odlišném typu instrumentace, což by pravděpodobně vedlo k nutnosti použít jako zdroj ionizujícího záření částicový urychlovač.

Na obr. 3.48 jsou znázorněny transversální řezy v rekonstruovaných 3D snímcích z jednotlivých tomografických skenů provedených v každém kroku experimentu popsaného v metodách v kapitole 2.4.4.. Jednotlivé řezy byly pečlivě vybírány vždy ze stejného průřezu vzorkem, neboť pouze tak je možné sledovat změny iniciované krystalizací síranu sodného. Na snímku 1a je řez referenčním stavem ("ref") vzorku, ze kterého je patrné, že vzorek má kompaktní kruhový průřez. Na snímku 3.48b ("salted") je zobrazen řez vzorkem po druhém zasolení. Po obvodu vzorku je patrná tenká linie solné krusty vykrystalizované na povrchu pískovce v sušárně při 40 °C a nízké RV. Sůl se koncentruje zejména na povrchu a těsně pod povrchem pískovce, přičemž přítomnost soli v mikroskruktuře vzorku je za daných parametrů použité zobrazovacího řetězce jen obtížně průkazná, protože rozdíl v útlumu

pojivové matrix a soli je příliš nízký což vede k nedostatečnému odstupu signálu od šumu. Avšak již při druhém zasolení došlo k zjevným změnám ve struktuře pískovce, kdy testovací těleso zvětšilo svůj objem a v pravém horním rohu na snímku 3.48b je patrné vytvoření poměrně rozsáhlé makroskopické trhliny. Snímek 3.48c ("wet") zobrazuje vzorek po zavodnění a rekrystalizaci v podmínkách 85 % RV a 4 °C. Ze snímku je patrné, že vzorek dále výrazně zvětšil svůj objem. Kulovité póry uvnitř vzorku a zakřivené menisky kapaliny patrné po obvodu vzorku indikují, že v porézním prostoru pískovce je stále přítomen solný roztok a dochází k jeho postupnému odpařování. Ztráta soudržnosti části pískovce je dobře patrná v pravém horním rohu vzorku na obr. 3.48d ("dry"), kde se nacházejí jednotlivě od sebe oddělená zrna pískovce. Hydrát síranu sodného nebylo bohužel možné v tomografických skenech odlišit od prázdného porézního prostoru z důvodu jeho příliš slabé interakce s rentgenovým zářením. Na posledním snímku 3.48e ("last") je zobrazen vzorek, který byl vyjmut z lednice a ponechán při pokojové teplotě 20 °C. Došlo zde k jeho částečnému rozpadu, neboť vykrytalizovaný hydrát při vyšší teplotě a RV do nízké RV dehydratuje poměrně rychle zpět na bezvodý thenardit. Při dehydrataci dochází ke snížení objemu soli a porézní prostor, který byl dříve vyplněn zcela nebo částečně solí tak kolabuje a dochází k odpadávání jednotlivých zrn pískovce a k rozpadu vzorku. Na testovacím válečku došlo k odpadnutí horních okrajových částí (3.48e).

Z rekonstruovaných dat byla analyzována změna porozity v závislosti na vzdálenosti od spodní základny vzorku. Trendy pro vybrané tomografické skeny jsou vyneseny v grafu na obr. 3.49. Modrá křivka v grafu reprezentuje referenční vzorek ("ref"). Jeho porozita se pohybuje do vzdálenosti přibližně 5,5 mm od spodní základny vzorku mezi hodnotami 40 až 42 %. Od vzdálenosti 5,5 mm vykazuje křivka mírně stoupající trend až na hodnotu 47 %. Oranžová křivka reprezentuje vzorek po zasolení roztokem síranu sodného ("salted2"). Porozita do vzdálenosti 4,5 mm od spodní základny dosahuje hodnot přibližně od 35 do 36 %. Poté začíná křivka mírně stoupat, přičemž maximální hodnota porozity u horního okraje vzorku činí přibližně 43 %. Pokles o 4 % vůči referenčnímu stavu je způsoben nejpravděpodobněji vyplněním pórového prostoru solnými krystaly. Po zavodnění testovacího válečku pískovce destilovanou vodou a jeho umístěním do podmínek s RV 85 % a teplotou 4 °C je patrný opětovný nárůst porozity na 42 % v tělese do vzdálenosti cca 5,5 mm jako v případě referenčního stavu. Poté začíná křivka

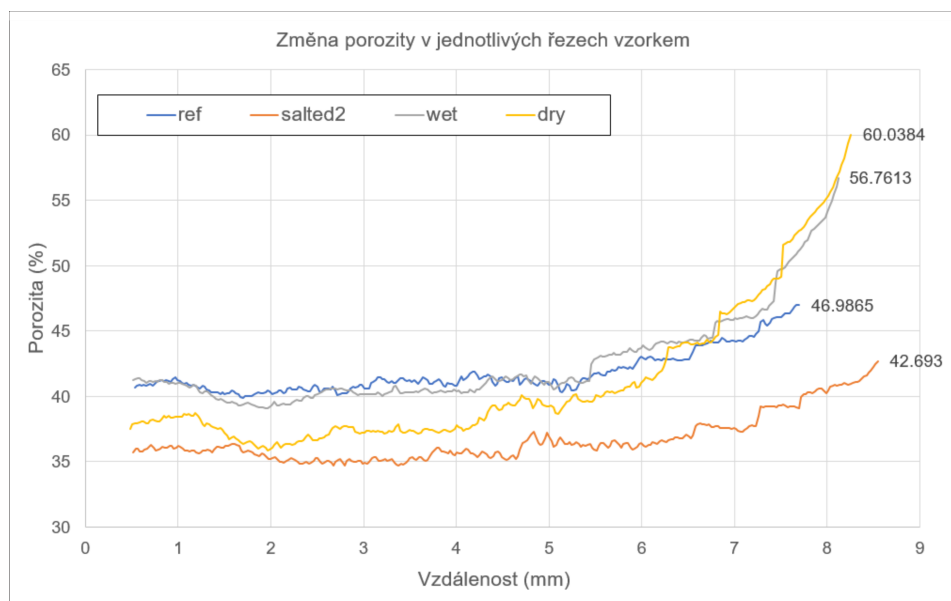




**Obrázek 3.48:** Transverzální řezy pískovcem Mšené zobrazující vývoj degradace způsobené krystalizací síranu sodného - (a) referenční stav "ref", (b) po zasolení "salted", (c) po zavlhčení vodou "wet", (d) po vyschnutí "dry", (e) konečný stav "last".

prudce stoupat až na hodnotu cca 57 %. Silně vzrůstající trend v horní části testovacího tělesa je způsoben značnou objemovou expanzí vzorku způsobenou probíhající krystalizací hydratované fáze síranu sodného (viz. obr. 3.48d). Poslední žlutá křivka reprezentuje vývoj porozity v pískovci po vyschnutí roztoku ("dry") v podmínkách 4 °C. Přibližně od střední části vzorku začíná porozita růst, přičemž se stoupající vzdáleností je trend strmější. Porozita dosahuje v horních partiích tělesa až hodnoty 60 %. Z výsledků je patrné, že k nejintenzivnějšímu poškození došlo v horních partiích pískovce, kde krystalizace hydrátu síranu sodného způsobila oddělování jednotlivých zrn od sebe a jejich odpadávání. Poškození zasahovalo až do hloubky přibližně 1 mm od povrchu.

Na obr. 3.50 jsou zobrazeny lokální variace porozity ve vybraných transverzálních řezech tomografickými skeny pískovcem ve vzdálenosti přibližně 2 mm od horního okraje, tj. v oblastech s nejvýraznějším poškozením mikrostruktury vzorku krystalizací soli. Tato analýza se provádí v každém voxelu vzorku s pomocí oblasti definované jako 3D gaussian o velikosti předepsané jako jeho

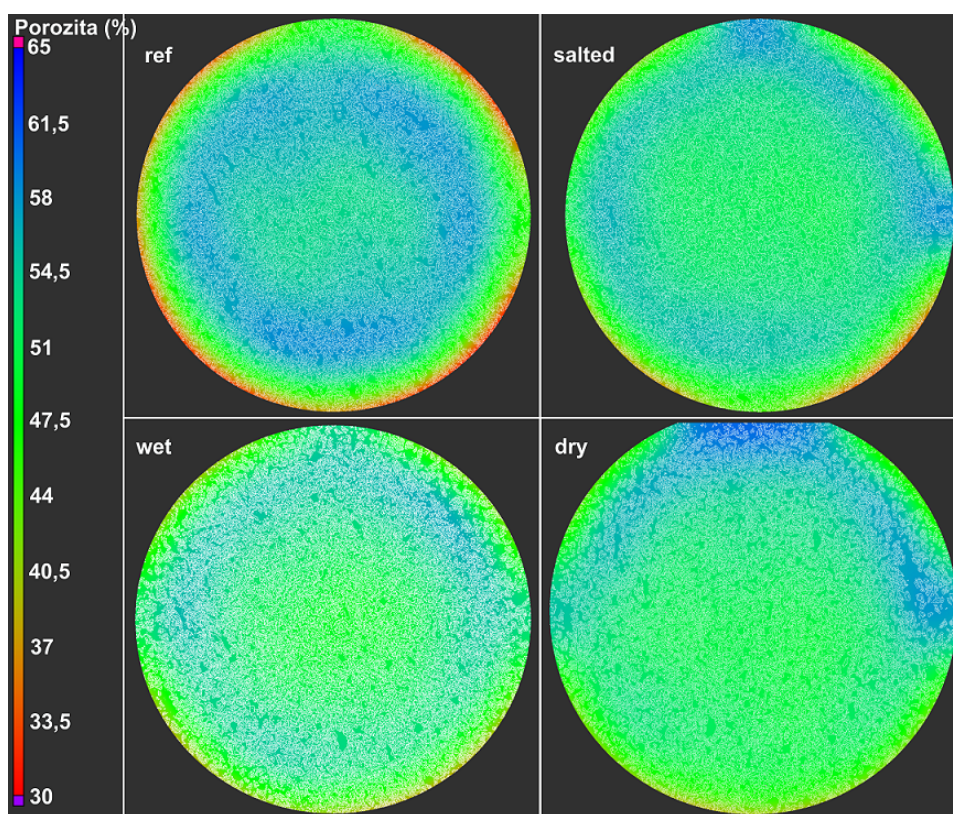


**Obrázek 3.49:** Graf prezentující změnu porozity se vzdáleností od spodní základny vzorku.

směrodatná odchylka, kde v této práci byla zvolena hodnota 100 voxelů (tj. 0,48 mm). Po vyhlazení výsledných dat o porozitě je možné na studovaném vzorku sledovat vývoj porozity v jednotlivých fázích experimentu. Je zde vidět, že vzorek v referenčním stavu byl typický oblastí s nižší porozitou v pásu obepínajícím jeho jádro (rozsah porozity přibližně 52,5 – 65 %). Zasolení roztokem v první fázi způsobilo zúžení tohoto pásu o zhruba 50 % s tím, že porozita v jádru vzorku klesla do pásma přibližně 45 % a na okrajích vzorku jsou patrné oblasti se zvýšenou porozitou přítomné i v dalších fázích experimentu, kde následně došlo k makroskopickému poškození mikrostruktury pískovce. Vlhký vzorek, vzhledem k přítomnosti roztoku v jeho vnitřní struktuře, vykazoval hladší rozložení porozity dané primárně snížením dosažitelného kontrastu v tomto tomografickém skenu. Naproti tomu po vyschnutí vzorku je jasně patrná oblast s nejvyšší porozitou korelující s odpadnutím materiálu vzorku v jeho okolí.

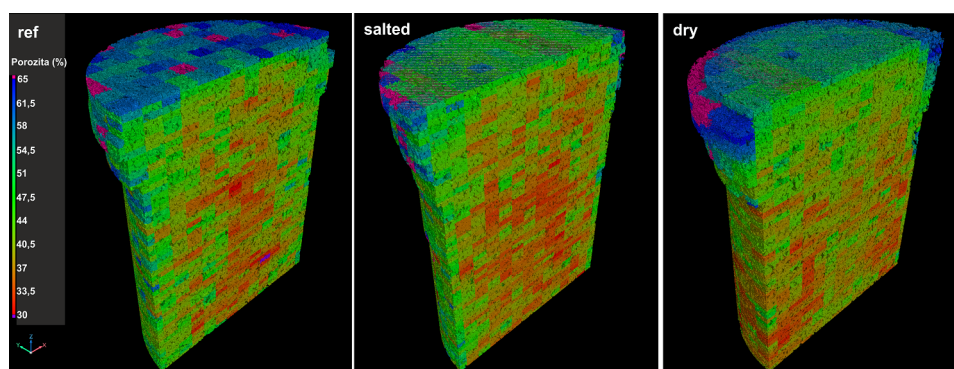
Obr. 3.51 zobrazuje 3D modely vývoje porozity v řezech testovacím válečkem po provedení jednotlivých experimentálních kroků. Tato analýza je provedena na 3D subdoménách definovaných v objemu vzorku. Celková porozita ve stavu "salted", tedy ve vzorku impregnovaném roztokem síranu sodného a





**Obrázek 3.50:** Vývoj lokální variace porozity v transverzálních řezech v průběhu experimentu.

vysušeném v sušárně při 40 °C a nízké RV, je oproti referenčnímu stavu ("ref") nižší. Je pravděpodobné, že snížení porozity je způsobeno vyplněním pórového prostoru krystaly. Toto tvrzení však nelze podložit na základě četnosti výskytu červených buněk s porozitou do 35 %, která se oproti "ref" zvyšuje zejména uprostřed testovacího tělesa. Síran sodný by v suchých podmínkách měl spíše krystalizovat v blízkosti povrchu pískovce, a nikoliv majoritně uprostřed testovacího tělesa, a proto je snížení porozity způsobeno zřejmě celkovým smrštěním tělesa obsahujícího sůl. 3D rekonstrukce ve stavu "dry", tedy v pískovci obsahujícím vykrystalizovaný hydrát síranu sodného, naznačuje, že k majoritnímu zvýšení porozity došlo hlavně v horní části vzorku. Okraje horní základny vykazují porozitu vyšší než 62 %, toto zvýšení lze přisuzovat objemové expanzi krystalů síranu sodného, které oddělují jednotlivá zrna pískovce. Zřetelný je ovšem rovněž nárůst porozity v centrální části vzorku blíže jeho spodnímu okraji.



**Obrázek 3.51:** 3D modely zobrazující stav porozity v tělese po provedení jednotlivých kroků experimentu.

## Kapitola 4

### Diskuze

V této disertační práci byly experimentálně naměřeny krystalizační síly chloridu sodného a síranu sodného, jejichž hodnoty jsou uvedeny v sekci výsledky v kapitole 3.2 a 3.3. Ze sil a kontaktních ploch byly poté vypočteny krystalizační tlaky, jejichž hodnotám se nejvíce blíží hodnoty experimentálně stanovené Hamiltonem a kol. [37] pro sůl arkanit  $K_4SO_4$ , které se pohybovaly mezi 2,4 a 4 MPa. Naše naměřené hodnoty pro síran sodný se pohybovaly od 0,453 do 4,941 MPa při RV 30 % a teplotě 25 °C. Studie Hamiltona a kol. byla založena na monitoringu interakčních sil mezi kulovitou částicí  $SiO_2$  a krystalem soli v mikroskopu atomárních sil (AFM). Experimentálním stanovením krystalizačního tlaku síranu sodného se dosud nikdo nezabýval. V diagramu prezentovaném ve studii Steigera a kol. [48] by měl při teplotě 20 °C dosahovat krystalizační tlak dekahydrátu mirabilitu hodnot kolem 15 MPa a při teplotě 25 °C hodnot kolem 10 MPa. Diagram byl vytvořen na základě výpočtu závislosti rozpustnosti na teplotě. Při našem experimentálním měření krystalizačního tlaku krystalů hydrátu vznikajících rozpouštěním thenarditu se dolní hranice hodnot (bez započtení vlivu redukce kontaktní plochy na 13,5 %) pohybovaly od 0,956 MPa do 3,159 MPa při teplotě 25 °C. Naměřené horní hranice hodnot pro chlorid sodný uvedené v kapitole 4.2 se pohybovaly v rozmezí 0,428 a 5,920 MPa a velmi se lišily od hodnot Desarnaud a kol. [6], kteří ve své studii uvádějí experimentálně stanovený krystalizační tlak pro NaCl  $150 \pm 50$  MPa. Rozdílnost ve výsledcích spočívá zřejmě ve velikosti

kontaktní plochy mezi krystalem a sklem, která byla použita pro výpočet. Sekine a kol. [85] vypočetli tlak krystalů chloridu sodného rostoucího v polydimethylsiloxanové kapiláře na základě analýzy míry deformace stěny tohoto materiálu. Numerickou analýzou vypočetli maximální hodnotu krystalizačního tlaku 2 MPa, přičemž nejintenzivnější deformace byla pozorována v oblastech kontaktu rohů krystalu a stěny kapiláry. Velikost naměřených odpudivých sil by měla vzrůstat se zvětšující se plochou kontaktu mezi sklem a krystalem, nicméně tato závislost nebyla v experimentech pozorována. Tento fakt by mohl nasvědčovat o existenci různě velkých asperit, které se do přímého kontaktu se sklem dostávají a přenášejí krystalizační tlak. Profilometrie na suchých kontaktních plochách odhalila nerovnosti o velikosti několika nanometrů. Tyto výsledky jsou ve shodě s pozorováním autorů studie Royne a Dystheho [86] a také studie Desarnaud a kol. [6]. Při studiu kontaktních ploch krystalů chloridu sodného i síranu sodného s mikroskopickým sklem v laserovém konfokálním profilometru umožňujícím pozorování kontaktní plochy "in situ", tedy bez nutnosti oddělení krystalů od skla, jehož důsledkem je poškození plochy, byly pozorovány asperity o velikosti až několik stovek nanometrů. Drsnost plochy krystalu, která přichází do kontaktu se stěnou póru či jinou překážkou bude velmi záviset na její geometrii a rostoucí krystal bude v nejtěsnějším kontaktu přizpůsobovat svůj tvar v závislosti na lokálním přesycení roztoku a působení napětí [8]. Tečení (creep) způsobené tlakovým rozpouštěním se objevuje při působení tlaku mezi zrny minerálů ve velkých zemských hloubkách. Jedná se o proces, jímž jsou například stmelována jednotlivá minerální zrna a dochází tak ke vzniku sedimentů v zemské kůře. Dysthe a kol. [87] aplikovali tlak na zrna halitu a sledovali vývoj kontaktní plochy v čase. Po nějaké době došlo ke zploštění kontaktu z počátečního stavu s četnými asperitami na plochu, která byla téměř rovinnou. Karcz a kol. [77] sledovali vývoj morfologie kontaktní plochy kónického hrotu vyrobeného z krystalu halitu při tlakovém rozpouštění. Hrot byl k mikroskopickému sklu přitlačován konstantní silou (závaží o  $m = 65$  g) za přítomnosti nasyceného roztoku chloridu sodného. Při první fázi tlakového rozpouštění dochází k vertikálnímu úbytku hmoty a kontaktní plocha krystalu se zmenšuje. V čase dosažení nejmenší plochy kontaktu je zároveň působení tlaku nejvyšší. V druhé fázi nastává opět růst kontaktní plochy a působící napětí se snižuje. Na trojrozměrných snímcích z konfokálního mikroskopu byl patrný vznik asperit vyčnívajících až několik desítek mikrometrů nad okolní krystalovou plochu. Důležitým závěrem zmíněné studie je změna tvaru kontaktu v čase [77]. V této

disertační práci bohužel nebylo možné měřit krystalizační sílu naším speciálně navrženým siloměrem zároveň s pozorováním vývinu struktury kontaktní plochy v laserovém konfokálním profilometru. Studium kontaktní plochy proto bylo realizováno dodatečně. Při experimentálním měření odpudivé síly rostoucích krystalů působící na horní kyvné sklo přístroje trvalo působení maximální síly pouze několik minut a poté vždy začala klesat. Mohlo docházet buď k potlačení růstu krystalu, nebo k nedostatečnému přísunu iontů pro další růst kontaktních ploch a tím došlo k jeho zastavení. Naillon a kol. [88] studovali růst krystalů chloridu sodného v kapilárách a numericky analyzovali vývin krystalizačního tlaku na základě difuze a advekce iontů soli a kinetice srážení. Klíčovým parametrem určujícím velikost výsledného krystalizačního tlaku, který působí na stěnu póru, je přesycení roztoku v blízkosti kontaktu. Napětí vyvolané ve stěně póru působí pouze po velmi krátkou dobu, neboť krystalizace soli je rychlý proces a spotřebovává ionty v okolním roztoku, až dojde k poklesu jejich koncentrace pod bod nasycení.

Fázový diagram zobrazující stabilitu jednotlivých fází síranu sodného v závislosti na teplotě a relativní vlhkosti ukazuje, že při RV 85 % by měl být stabilní dekahydrát mirabilit. Při vystavení laboratorních krystalků thenarditu podmínkám RV 85 % a teplotě do 25 °C tedy bylo očekáváno, že krystalky započnou absorbovat vzdušnou vlhkost a postupně se přemění na dekahydrát. Tak tomu ale nebylo a thenardit se započal rozpouštět až po přímém zavlhčení destilovanou vodou nebo vystavení vlhkosti, která byla o dost vyšší než jeho rovnovážná relativní vlhkost (RRV pro thenardit = 81,7 %). Obdobné výsledky publikovali ve své studii i Linnow a kol. [89], kteří monitorovali hmotnostní změny síranu sodného a síranu hořečnatého při vyšších RV. Síran sodný započal výrazněji měnit svou hmotnost až při hodnotách RV, které byly nad RRV soli. Jehličkovité krystalky, které podléhaly okamžitému rozpouštění v podmínkách vysoké RV (75 %), a z kterých se formovaly krystalky thenarditu na obr. 3.30, je možné dle studie Rodrigueze-Navarra a kol. [52] nazývat jako síran sodný fáze III. Tato fáze je metastabilní a při normálních okolních podmínkách se pomalu přeměňuje na stabilní fázi V, neboli thenardit. Čím vyšší je teplota při krystalizaci z roztoku, tím více fáze III vzniká ([90]) a k tím vyššímu poškození porézního materiálu by tedy při hydrataci soli mělo docházet. Mirabilit, jehož krystalizace z roztoku byla pozorována i při RV 30 % (??), počiná v závěrečné fázi krystalizace velmi rychle dehydratovat

na thenardit, přičemž si zanechává svůj původní tvar. Dehydratace se projevuje rozpadem struktury a přeměnou na mikrokrystalky bezvodé fáze. Velmi rychlou dehydrataci pozorovali i Rodriguez-Navarro a kol. [51]. Benavente a kol. [54] rovněž uvádějí, že dehydratací vytvořený thenardit si zachoval původní tvar krystalů dekahydrátu. Reverzní proces, tj. zpětná hydratace thenarditu na mirabilit při vyšší RV, buď nenastává vůbec, nebo se jedná o velice dlouhodobý proces. Tento jev je ve shodě s výsledky uvedenými v této disertační práci. Krystalizace solí ze směsných roztoků představuje velmi komplexní jev, který je silně ovlivněn zejména složením roztoku a okolními podmínkami – teplotou a relativní vlhkostí. V přirozených podmínkách obsahuje pórový roztok většinou mnoho typů iontů, ze kterých může vznikat celá řada solí. Pro charakterizaci typu solí vznikajících z takovýchto roztoků se úspěšně používá tzv. model ECOS (Environmental Control of Salts), založený na modelování chemické rovnováhy při měnících se teplotně – vlhkostních podmínkách, a program RUNSALT, který byl právě na algoritmech modelu ECOS založen ([81, 82]). I. Rorig-Dalgaard [80] se ve své studii zabývala určováním rovnovážné relativní vlhkosti solí, které krystalizují z několika typů směsných roztoků, mezi nimiž byl i systém  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ , rovněž zkoumaný v této disertační práci. Rozpustnost soli je ovlivněna přítomností ostatních iontů v roztoku. Autorka též pro experiment využila roztoku, ve kterém se poměr obou solí blíží 1:1. Hodnota RRV pro tuto směs byla stanovena na 74,39 % RV a příliš se nelišila ani od hodnot uvedených v jiných studiích. Při uvedení příslušného iontového složení do programu RUNSALT je jím vygenerován graf, který vykresluje stabilní přímku pro halit až do hodnoty 74 % RV. Nicméně, model ECOS mimo jiné neuvažuje vliv kinetiky a existenci metastabilních fází, které tak uvádějí systém do nerovnováhy a mohou významně ovlivnit hodnoty rozpustnosti jednotlivých solí vznikajících ze směsi ([91]). Shen a kol. [20] se zabývali kinetikou krystalizace síranu a chloridu sodného ze směsných roztoků připravených v různých poměrech. Z jejich experimentální studie vyplynulo, že při testovacích podmínkách  $T = 22$  až  $24^\circ\text{C}$  a  $RV = 32$  až  $40\%$ , docházelo k výrazné frakcionaci krystalizace. První vznikající fází byl metastabilní síran sodný – fáze III, která byla následována přeměnou na thenardit (fáze V) a až poté z roztoku vznikaly kubické krystaly chloridu sodného. V žádném z experimentů nebyl pozorován vznik dekahydrátu mirabilitu, zřejmě z důvodu nízké RV při testování. Jelikož je RRV (tedy aktivita vody) systému  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  nižší, než u jednodruhových roztoků, je snížena i rychlost výparu a krystalům je



poskytnut delší čas narůst do větších rozměrů ([20]).

SEM analýza distribuce chloridu sodného v nábrusech pískovce ukázala, že tato sůl má tendenci krystalizovat zpočátku spíše pod povrchem (při nízkých i vysokých RV) a postupně dochází k jejímu vymývání a hromadění na povrchu kamene, kde tvoří rozsáhlé výkvěty. V podmínkách RV 60 % a teplotě do 25 °C vznikaly ve struktuře kamene po několika cyklech velké kubické krystaly chloridu sodného, které však porézní prostor zcela nevyplňovaly, ale spíše tvořily povlak na stěnách pórů. Rodriguez-Navarro a kol. [51] též při vyšších RV (60 %) pozorovali povlaky krystalů chloridu sodného na stěnách pórů. V jejich experimentu narostly však uvnitř porézní struktury krystaly mnohem menších rozměrů. Velké kubické krystaly pozorovali spíše na povrchu kamene ve formě výkvětů. Přítomnost povlaku na stěnách pórů tvořeného krystaly chloridu sodného uvádějí ve své studii i Lubelli a kol. [92], kteří popisovali dilataci vápeno-cementové malty kontaminované roztokem NaCl v závislosti na změně okolních vlhkostních podmínek. Za potenciálně labilní místa jsou považovány úzké póry a praskliny mezi zrny, ve kterých byly rovněž pozorovány kubické krystaly chloridu (viz. obr. 3.37). Z prezentovaných výsledků distribuce chloridu sodného a směsi síranu a chloridu v nábrusech pískovce nebyla naopak potvrzena hypotéza, která předpokládá, že při nízké okolní relativní vlhkosti se zóna výparu posouvá do struktury kamene a sůl tak přednostně krystalizuje uvnitř porézního prostoru ([51]). Prvkové mapy nábrusů dokládají, že i při teplotě 110 °C a RV < 20 % dochází spíše ke krystalizaci soli blíže povrchu kamene. Při vysoušení a krystalizaci při teplotách do 25 °C a RV 60 % měla sůl tendenci vyskytovat se naopak více uvnitř struktury kamene. Jiný výsledek by byl ovšem očekáván, pokud by byl povrch kamene vysoušen proudem suchého vzduchu. To by zřejmě k posunu zóny výparu dovnitř struktury docházelo. Nicméně, na provedení tohoto experimentu již nebyl v rámci disertační práce čas. Rozdílné výsledky byly v případě síranu sodného, kdy sůl krystalizovala v prvních několika cyklech ve vyšší míře uvnitř struktury kamene při nízké RV, poté však vlivem opakovaného rozpouštění migrovala směrem k povrchu. Důležitým parametrem, který je potřeba brát v úvahu při posuzování vlivu RV na distribuci soli, je i morfologie solné krusty na povrchu kamene. Pokud se krusta vyznačuje pro vodní páry špatně prostupnou strukturou, dochází ke sníženému výparu z povrchu kamene a sůl se tak může hromadit uvnitř pórů ([83, 84]). Síran sodný obdobně jako chlorid sodný migroval se zvyšujícím se počtem cyklů rozpouštění – vysoušení směrem k povrchu. Migrace byla velmi intenzivní v podmínkách nízké RV a

sušení při 110 °C. V podmínkách RV 60 % a teplotě do 25 °C se síran sodný nápadně více koncentroval do větší hloubky pod povrchem. Koncentrace soli rostla směrem k povrchu kamene, přičemž krystaly zcela vyplňovaly porézní prostor mezi zrny. V některých případech byl síran nalezen v nejvyšší koncentraci v rozích testovacích válečků, kde tedy bylo možné předpokládat nejvyšší výpar. Benavente a kol. [54] zkoumali ve své studii rozdíly mezi distribucí krystalů chloridu a síranu sodného uvnitř 2 typů vápenců. Halit měl tendenci krystalizovat zpočátku na povrchu kamene, nicméně s postupnou tvorbou solné krusty, která způsobila omezení výparu z povrchu, se začaly krystaly po několika cyklech objevovat i v porézním prostoru. Síran naopak zpočátku (po 3 cyklech) krystalizoval přednostně uvnitř porézní struktury pískovce. Pískovec z lokality Mšené-lázně se vyznačuje velice rychlým transportem vody a jeho stavební využití je vhodné i v permanentně vlhkých podmínkách. Jeho struktura je majoritně tvořena velkými kapilárními póry o velikosti mezi 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Nicméně, rychlý transport vody a velmi dobrá prostupnost pro vodní páru znamenají i rychlejší akumulaci soli v čase, zejména v povrchových obálkách historických budov bez řádné hydroizolace [18]. Válečky pískovce však ani po 9 cyklech zavlhčení buď vodou, nebo 10 % roztokem soli nevykazovaly žádné poškození, neboť pravděpodobně došlo vždy k tak velkému naředění roztoku, že se sůl zcela rozpustila a migrovala směrem k povrchu. Poškození v kamenech bylo proto iniciováno rozpouštěcími a rekrystalizačními cykly způsobenými opakovaným zvýšením RV nad RRV příslušných použitých solí po dostatečně dlouhou dobu tak, aby se sůl stihla rozpustit delikvescencí a posléze, při snížení RV, znovu vykrystalizovat. Menéndez a Petráňová [17] zkoumaly vliv složení roztoků solí na rozsah poškození 3 typů vápenců o různých vlastnostech. Testovací tělesa vápenců (5x5x5 cm) byla podrobena impregnaci jednodruhovými roztoky NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a CaSO<sub>4</sub> a směsným roztokem. Směsný solný roztok tvořil systém NaCl – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CaSO<sub>4</sub>. Vápence byly podrobeny složitěmu testu postupného zasolení při různých teplotách a relativních vlhkostech. Při zhodnocení výsledků se ukázalo, že krystalizace solí ze směsného roztoku způsobuje menší poškození než soli, které vznikaly z jednodruhového roztoku, zejména tedy síran sodný. Bylo též prokázáno, že přítomnost chloridu sodného snižuje degradační potenciál jinak velmi škodlivého síranu sodného. Takto zasolená testovací tělesa byla poté ještě podrobena 20 cyklům se střídající se nízkou a vysokou RV (1 týden vysoká RV a 1 týden nízká RV). Degradace kamenů na konci cyklů se střídající se RV byla hodnocena vizuálně. Nejvíce byly poškozeny vzorky impregnované

směsným roztokem soli. Přestože v experimentech v této disertační práci vyplňoval síran vykrytalizovaný ze směsného roztoku v pískovci zcela póry, neměl při testování poškození vzniklého delikvescencí nijak výrazný podíl na degradaci pískovce a válečky si i po 9 cyklech delikvescence – vysoušení zachovaly svůj původní tvar. Výsledky uvedené v této disertační práci jsou tedy v rozporu s výše uvedenou studií, neboť největší poškození vykazovaly pouze ty válečky pískovce impregnované jednodruhovým roztokem síranu sodného a vystavené cyklům delikvescence a vysychání, zatímco směsný roztok žádné poškození nezpůsobil ani na mikroúrovni pozorované v SEM. Možné vysvětlení spočívá v nižším počtu provedených cyklů oproti množství cyklů ve studii Menéndez a Petráňové a také v rozdílném složení směsného roztoku a v neposlední řadě i v jiném typu kamene. Na mikrografiích pořízených v SEM zobrazujících strukturu síranu sodného po vyschnutí jsou dobře patrné oddělené vrstvy (3.43dole). Tato struktura by mohla vznikat při dehydrataci mirabilitu na thenardit spojené s výraznou kontrakcí a zároveň tento jev vypovídá o vzniku poškození pískovce při opakovaných fázových přeměnách soli během cyklů delikvescence – rozpouštění ([93]).

Ruedrich a Siegesmund [94] zkoumali dilataci testovacích váleček různých typů pískovců opakovaně impregnovaných 10 % roztokem síranu sodného a vysoušených v podmínkách 30 % RV a teplotě 20 °C. U všech 3 typů pískovců podrobených testu docházelo během absorpce i vysoušení k objemovým změnám, jejichž intenzita a trvalá deformace se odvíjely od mineralogického složení pískovce a jeho textury. Nejintenzivněji probíhala dilatace v pískovci Schoetmar s nízkou porozitou (8,1 %) a vysokým obsahem jílových minerálů, který s počtem cyklů výrazně zvětšil svůj objem. Naopak v pískovci Ruethen s poměrně vysokou porozitou (25,6 %) a nízkým obsahem jílových minerálů docházelo s narůstajícím počtem cyklů k postupné kontrakci, nicméně příčinu kontrakce právě u tohoto typu pískovce autoři studie neuvádí. Steiger a kol. [48] studovali dilataci pískovce Ebenheim vystaveného krystalizačním cyklům síranu sodného. Testovací těleso bylo zasoleno roztokem síranu sodného a ponecháno vyschnout při vysoké teplotě a nízké RV, která by měla vést ke vzniku bezvodého thenarditu uvnitř porézní struktury. Po zavlhčení tělesa vodou došlo k výrazné expanzi vzorku, která trvala až do rozpuštění veškerého bezvodého thenarditu a jeho přeměně na dekahydrát mirabilit. Experiment byl proveden při teplotě 27 °C a nízké RV. Po několika hodinách se těleso začalo smršťovat zpět na původní délku a žádná trvalá deformace nebyla pozorována ani po provedení celkem 4 cyklů. Míra deformace po-

rézního materiálu úzce souvisí s množstvím soli, která se vyskytuje uvnitř porézního prostoru, velikostí působícího krystalizačního tlaku a mechanickými vlastnostmi materiálu samotného [95]. Velikost krystalizačních tlaků a doba působení v porézním prostoru materiálu jsou řízeny přesycením roztoku, na který má vliv celá řada faktorů. Poškození testovacího tělesa pískovce Mšené studovaného v tomografu v našem experimentu bylo velice pravděpodobně způsobeno krystalizací heptahydrátu síranu sodného ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), neboť právě nízké teploty (zde  $4^\circ\text{C}$ ) iniciují vznik této fáze. Heptahydrát se oproti dekahydrátu mirabilitu vyznačuje vyšší rozpustností, z tohoto důvodu je potřeba nižšího přesycení roztoku k nukleaci a růstu krystalů. Odpovídající krystalizační tlaky teoreticky odvozené z hodnot přesycení roztoku jsou proto pro heptahydrát v porovnání s dekahydrátem výrazně nižší, nicméně i přesto je tato fáze schopna generovat intenzivní poškození ([48, 95]).

## Kapitola 5

### Závěr

- Velikost krystalizačních tlaků je velmi obtížné experimentálně měřit. S úspěchem byl navržen a zkonstruován velmi citlivý siloměr na bázi dvouramenné páky schopný v čase zaznamenat i malé změny polohy způsobené interakcí mezi krystalem soli a horním kyvným sklem. Zařízení bylo registrováno jako užitný vzor číslo 32322.
- Pro výpočet krystalizačních tlaků je nutné znát kromě velikosti síly i velikost kontaktní plochy mezi krystalem a povrchem, na který síla působí. Byla vyzkoušena celá řada metod. Přímo při měření síly rostoucího krystalu v siloměru se osvědčila klasická optická mikroskopie umožňující sledovat vývoj kontaktní plochy v čase. Nicméně, mapování povrchu na úrovni mikro až nanometrů je hluboko pod rozlišovací úroveň viditelného světla a s úspěchem bylo proto využito laserové konfokální mikroskopie, která dokázala zobrazit kontaktní plochu krystalu přímo pod sklem v dostatečném rozlišení. Z naměřených dat na krystalech chloridu i síranu sodného byly získány údaje, které dokládají, že na přenosu krystalizačního tlaku se z celkové kontaktní plochy podílí pouze jejich přibližně 15 %, konkrétně 15,2 % pro chlorid sodný a 13,5 % pro síran sodný. Kontaktní plocha pod zatížením sestává ze soustavy vrcholků a údolí a pravděpodobně i mění svůj tvar s rostoucím zatížením a přísunem iontů soli v rozpuštěném stavu skrze tenkou kapalnou vrstvu filmu mezi dvěma přibližujícími se povrchy.

- Z maximální dosažené síly během experimentu byly vypočteny krystalizační tlaky, které při hodnotě relativní vlhkosti (RV) 30 % a teplotě do 25 °C pro chlorid sodný dosahovaly rozmezí 0,065 až 0,821 ± 0,21 MPa. Při zapojení pouhých 15,2 % z celkové kontaktní plochy na přenosu krystalizačního tlaku vzrostly hodnoty na 0,428 až 5,476 MPa. Pro podmínky RV 60 % a 25 °C byly hodnoty v rozmezí 0,108 až 0,888 ± 0,21 MPa a po započtení 15,2 % kontaktní plochy vzrostly na 0,721 až 5,920 MPa. Krystalizační tlaky pro síran sodný dosahovaly hodnot od 0,061 do 0,667 MPa (při začlenění 13,5 % kontaktní plochy od 0,453 do 4,941 MPa) při RV 30 % a teplotě 25 °C. V takovýchto podmínkách krystalizuje dle fázového diagramu bezvodá fáze thenardit. Poté byla pozornost zaměřena na velikost tlaku vyvíjeného novotvořenými krystaly vznikajícími při rozpouštění laboratorního thenarditu. Hodnoty tlaků velmi výrazně vzrostly na 0,956 až 3,159 ± 0,21 MPa (při redukci na 13,5 % z celkové kontaktní plochy vzrostly na 7,083 až 23,398 MPa). Z výsledků je patrné, že na velikost tlaku vyvíjeného chloridem sodným nemá zvýšená okolní relativní vlhkost vliv. Hodnoty tlaku vyvíjeného bezvodou fází thenarditem jsou při RV 30 % a teplotě 25 °C podobné hodnotám tlaku vyvíjeného chloridem sodným. Velký rozdíl nastává až v případě rychlého růstu novotvořených krystalů síranu na rozpouštějícím se zrnku laboratorního thenarditu. Takovéto tlaky již vysoce přesahují tahovou pevnost většiny poréznych nekovových stavebních materiálů a mohou způsobit značné škody.
- Po přímém zavodnění destilovanou vodou i při vystavení krystalů laboratorního thenarditu vysoké RV a jejich následném rozpouštění začínají na krystalech bezvodé fáze vznikat novotvořené krystaly fáze hydratované. Nicméně, při obdobném experimentu s rekrystalizovaným thenarditem vzniklým při nízké RV a nízké teplotě k žádné tvorbě hydratované fáze nedochází. Vznik hydratované fáze na rozpouštějících se krystalech anhydritu byl pozorován v optickém mikroskopu až při zavodnění thenarditu vzniklého při teplotách kolem 100 °C a nízké RV (< 30 %). Pokud jsou krystaly ponechány v prostředí vysoké RV nad RRV příslušné fáze, po nějaké době se zcela rozpustí a potenciálně vzniklé krystalizační tlaky vyvolávající tahová napětí v materiálu poleví.
- Velikost krystalů chloridu sodného i síranu sodného je úzce spjata s rychlostí výparu roztoku. Při nízké relativní vlhkosti mají soli tendenci tvořit malé krystaly, které jsou obklopeny velkým množstvím jemných



mikrokrystalků vznikajících důsledkem „tečení - creep“ roztoku do stran. Krystaly vzniklé při vysoké RV dosahují naopak značných rozměrů, a pokud by byl přísun iontů dostatečný, krystaly by dále pokračovaly v růstu.

- Experimenty se směsným roztokem síranu sodného a chloridu sodného v poměru 1:1 potvrdily, že tyto dvě soli krystalizují odděleně s rozdílnou dynamikou. Frakcionace se v roztoku projevila nejprve vznikem krystalů síranu sodného a až po nějaké době, kdy se roztok vlivem výparu stal přesycený vůči chloridu sodnému, započaly vznikat i kubické krystaly NaCl. Dále je přítomností chloridových iontů v roztoku ovlivněna i rozpustnost síranu sodného, jehož rovnovážná relativní vlhkost má tendenci klesat, tzn. síran se v přítomnosti chloridu rozpouští již při nižší okolní relativní vlhkosti.
- Krystaly síranu sodného vzniklé při nízké relativní vlhkosti a vysoké teplotě mají tendenci hromadit se uvnitř porézního prostoru v blízkosti povrchu. Největší koncentrace soli byla pozorována v rozích horního okraje testovacích válečků, neboť zde dosahuje zóna výparu do největší hloubky pod povrch kamene. Další nezanedbatelnou skutečností je fakt, že krystaly síranu vyplňují porézní prostor mezi zrny zcela, což je důležité zejména při následném kontaktu s vlhkostí, kdy by za vhodných podmínek mohlo docházet k objemovému rozpínání fáze. S postupujícími cykly zavodnění a vysoušení dochází k vymývání soli směrem k povrchu kamene, na kterém vytváří síran krustu. Vyšší okolní relativní vlhkost podporuje i s nárůstem počtu cyklů zavlhčení / vysoušení hromadění krystalů síranu sodného ve struktuře kamene. Nicméně, zcela opačných výsledků bylo dosaženo při rozpouštění soli delikvescencí, kdy se po několika cyklech delikvescence / vysychání testovacích válečků při  $T\ 25\ ^\circ\text{C}$  a 85 % RV sůl dostává na povrch kamene a krystalizuje zde ve formě krusty.
- Chlorid sodný v podmínkách nízké relativní vlhkosti a vysoké teploty dominantně krystalizuje na povrchu kamene ve formě krusty. Tato krusta s postupem cyklů mohutní, neboť rozpuštěná sůl migruje a rekrystalizuje na povrchu, a vytváří tak povlak s omezenou propustností pro vodní páru. Pod krustou dochází z tohoto důvodu k nežádoucí krystalizaci uvnitř porézní struktury kamene. Vyšší RV (60 %) a pokojová teplota ( $25\ ^\circ\text{C}$ ) podporují vznik krystalů uvnitř struktury kamene. Opačné výsledky však byly pozorovány v případě cyklů, kde bylo rozpouštění soli inicio-

váno delikvescencí (tj. vysokou RV nad RRV soli). Sůl měla tendenci krystalizovat na povrchu kamene v podmínkách vyšší RV (60 % a 75 %) a naopak při nízké RV se hromadila uvnitř struktury kamene.

- Nejdestruktivnější účinky z testovaných roztoků měl rozhodně síran sodný, který již po několika cyklech delikvescence / vysychání způsobil oddělování a odpadávání jednotlivých zrn pískovce a to zejména v rozích vzorku, kde bylo vlivem zvýšeného výparu nahromadění soli nejvyšší. Při krystalizaci dochází k nárůstu objemu vzorku v postižených oblastech způsobenému oddělováním jednotlivých zrn od sebe, vznikem trhlin a souvisejícím nárůstem porozity. Cykly delikvescence a vysychání chloridu sodného a stejně tak i směsného roztoku chloridu a síranu sodného v poměru 1 : 1 žádné viditelné poškození testovacích těles pískovce nezpůsobily.
- Poslední experiment byl zaměřen na tomografickou studii vývinu poškození vzniklého rekrystalizací bezvodého síranu sodného na jeho hydrát, které je doprovázeno významnou objemovou expanzí. Po počátečním zasolení byla v testovacím tělese pískovce Mšené detekována nižší porozita, zejména ve střední části vzorku, oproti stavu referenčnímu. Tato skutečnost byla částečně způsobena vyplněním porézního prostoru krystaly soli, nicméně síran sodný se koncentruje zejména na povrchu a v blízkosti povrchu kamene, a proto se jako další vysvětlení nabízí celkové smrštění testovaného pískovce po impregnaci solným roztokem. Těleso se síranem sodným bylo poté zavlhčeno a vystaveno podmínkám vysoké RV (85 %) a nízké teploty (4 °C), ve kterých by měl přednostně vznikat v porézním prostoru hydrát síranu sodného. Po této fázi experimentu porozita kamene výrazně vzrostla a v horní části testovacího tělesa došlo k oddělování jednotlivých zrn od sebe. Po závěrečném vystavení pískovce teplotě 20 °C a nízké RV (do 50 %) došlo v okrajových částech porézního prostoru vyplněných hydrátem k jeho dekompozici zpět na bezvodou fázi thenardit, což se projevilo ztrátou soudržnosti a oddrolením těchto oblastí. Závěrem lze shrnout, že míra poškození kamene způsobená krystalizací solí se odvíjí především od množství a typu soli obsažené uvnitř porézního prostoru a od podmínek, kterým je kámen obsahující sůl vystaven. Objemové změny patří mezi typické fyzikální projevy způsobené přítomností solí ať už v pevném skupenství či v rozpuštěné formě a souvisejí především s fyzikálně-mechanickými vlastnostmi kamene, kterými

jsou především jeho pevnost a porozita.





## Příloha A

### Literatura

- [1] E. Doehne. The damage mechanism of sodium sulfate in porous stone. in the european research on cultural heritage state-of-the-art-studies. *Proceedings of the ARCCHIP Workshops supported from the EC 5th FP Project*, pages 127 – 145, 2006.
- [2] J.W. Mullin. *Crystallization – 4th edition*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2001.
- [3] R.J. Flatt. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of Crystal Growth*, 242:435 – 454, 2002.
- [4] J. Houck and G.W. Scherer. Controlling stress from salt crystallization. *In Fracture and Failure of Natural Building Stones: Applications in the Restoration of Ancient Monuments*, 2006.
- [5] D. Benavente, P. Brimblecombe, and C.M. Grossi. Thermodynamics calculations for the salt crystallisation damage in porous built heritage using phreeqc. *Environmental Earth Sciences*, 74:2297 – 2313, 2015.
- [6] J. Desarnaud, D. Bonn, and N. Shahidzadeh. The pressure induced by salt crystallization in confinement. *Scientific Reports*, 6, 2016.
- [7] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces – third edition*. Elsevier, 2011.

- [8] N. Alcantar, J. Israelachvili, and J. Boles. Forces and ionic transport between mica surfaces: Implication for pressure solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:1289 – 1304, 2003.
- [9] T.D. Conçalves and J.D. Rodrigues. Evaluating the salt content of salt-contaminated samples on the basis of their hygroscopic behaviour: Part ii: experiments with nine common soluble salts. *Journal of Cultural Heritage*, 7:193 – 200, 2006.
- [10] C. Noiriel, F. Renard, M.L. Doan, and J.P. Gratier. Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rocks. *Chemical Geology*, 269:197 – 209, 2010.
- [11] V. López-Acevedo, C. Viedma, V. González, and A. La Iglesia. Salt crystallization in porous construction materials ii. mass transport and crystallization processes. *Journal of Crystal Growth*, 182:103 – 110, 1997.
- [12] B. Fitzner and D. Basten. *Gesteinsporosität – Klassifizierung, messtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz – Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm 'Steinzerfall-Steinkonservierung'*. Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1992.
- [13] C. Franzen and P.W. Mirwald. Moisture content of natural stone: static and dynamic equilibrium with atmospheric humidity. *Environmental Geology*, 46:391 – 401, 2004.
- [14] G.W. Scherer. Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34:1613 – 1624, 2004.
- [15] D. Benavente, M.A. García del Cura, A. Bernabéu, and S. Ordóñez. Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method. *Engineering Geology*, 59:313 – 325, 2001.
- [16] M. Angeli, D. Benavente, J.P. Bigas, B. Menéndez, R. Hébert, and C. David. Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones. *Materials and Structures*, 41:1091 – 1108, 2008.
- [17] B. Menéndez and V. Petráňová. Effect of mixed vs single brine composition on salt weathering in porous carbonate building stones for different environmental conditions. *Engineering Geology*, 210:124 – 139, 2016.



- [18] Z. Pavlík, P. Michálek, M. Pavlíková, I. Kopecká, I. Maxová, and R. Černý. Water and salt transport and storage properties of mšené sandstone. *Construction and Building Materials*, 22:1736 – 1748, 2008.
- [19] Andreas Arnold, editor. *Rising damp and saline minerals*, Louisville, 1982. University of Louisville.
- [20] Y. Shen, K. Linnow, and M. Steiger. Crystallization behavior and damage potential of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  mixtures in porous building materials. *Crystal Growth & Design*, 20:5974 – 5985, 2020.
- [21] H. Hasníková. Testing mechanical properties of natural stones used as a building material. *Proceedings of 18th International Conference Engineering Mechanics*, 2012.
- [22] G.W. Scherer. Crystallization in pores. *Cement and Concrete Research*, 29:1347 – 1358, 1999.
- [23] R.M. Espinosa, L. Franke, and G. Deckelmann. Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence. *Construction and Building Materials*, 22:1758–1773, 2008.
- [24] C.W. Correns. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday Society*, 5:267–271, 1949.
- [25] L.A. Rijniers, L. Pel, H.P. Huinink, and K. Kopinga. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials – a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic Resonance Imaging*, 23:273 – 276, 2005.
- [26] L.A. Rijniers. Salt crystallization in porous materials: an nmr study. *Disertační práce*, 2004.
- [27] M. Kosmulski. The ph-dependence surface charging and points of zero charge v. update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353:1 – 15, 2011.
- [28] P.M. Dove and C.M. Craven. Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69:4963 – 4970, 2005.
- [29] J.J. Adler, Y.I. Rabinovich, and B.M. Moudgil. Origins of the non-dlvo force between glass surfaces in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237:249 – 258, 2001.

- [30] B.V. Deryagin, Y.I. Rabinovich, and N.V. Churaev. Direct measurement of the structural component of the disjoining pressure. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 31:1548 – 1553, 1982.
- [31] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 134 - 135:151 – 166, 2007.
- [32] P.A. Kralchevski, K.D. Danov, and E.S. Basheva. Hydration force due to the reduced screening of the electrostatic repulsion in few-nanometer-thick films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16:517 – 524, 2011.
- [33] P. Kékicheff, S. Marčelja, T.J. Senden, and V.E. Shubin. Charge reversal seen in electrical double layer interaction of surfaces immersed in 2:1 calcium electrolyte. *The Journal of Chemical Physics*, 99:6098 – 6113, 1993.
- [34] P.M. McGuiggan and J.N. Israelachvili. Adhesion and short-range forces between surfaces 2. effects of surface lattice mismatch. *Journal of Materials Research*, 5:2232 – 2243, 1990.
- [35] S. Veeramasuneni, M.R. Yalamanchili, and J.D. Miller. Interactions forces at high ionic strengths: The role of polar interfacial interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188:473 – 480, 1997.
- [36] S. Veeramasuneni, Y. Hu, and J.D. Miller. The surface charge of alkali halides: consideration of the partial hydration of surface lattice ions. *Surface Science*, 382:127 – 136, 1997.
- [37] A. Hamilton, V. Koutsos, and C. Hall. Direct measurement of salt-mineral repulsion using atomic force microscopy. *Chemical Communications*, 46:5235 – 5237, 2010.
- [38] S. Siegesmund and R. Snethlage. *Stone in Architecture - 4th edition*. Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- [39] L. Pel, H.P. Huinink, and K. Kopinga. Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. *Applied Physics Letters*, 81:2893 – 289, 2002.

- [40] L. Pel, H.P. Huinink, K. Kopinga, R.P.J. van Hees, and F. Zezza. Ion transport and crystallization in fired-clay brick: A nmr study. *Proceedings of the 13th International Brick/Block Masonry Conference*, 81:2893 – 289, 2004.
- [41] G.W. Scherer. Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73:3 – 14, 1990.
- [42] U. Nachshon and N. Weisbrod. Beyond the salt crust: On combined evaporation and subflorescent salt precipitation in porous media. *Transport in Porous Media*, 110:295 – 310, 2015.
- [43] S. McCabe, J.M. McKinley, M. Gomez-Heras, and B.J. Smith. Dynamical instability in surface permeability characteristics of building sandstones in response to salt accumulation over time. *Geomorphology*, 130:65 – 75, 2011.
- [44] T.D. Conçalves, L. Pel, and J.D. Rodrigues. Drying of salt-contaminated masonry: Mri laboratory monitoring. *Environmental Geology*, 52:293 – 302, 2007.
- [45] A. Sawdy and C. Price. Salt damage at cleve abbey, england. part ii: seasonal variability of salt distribution and implications for sampling strategies. *Journal of Cultural Heritage*, 6:269 – 275, 2005.
- [46] A. Carotenuto and M. Dell’Isola. An experimental verification of saturated salt solution-based humidity fixed points. *International Journal of Thermophysics*, 17:1423 – 1439, 1996.
- [47] L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of The National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, 81A:89 – 96, 1977.
- [48] M. Steiger. 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 and Cosmochimica Acta*, 72:4291 – 4306, 2008.
- [49] K. Zehnder. Gypsum efflorescence in the zone of rising damp. monitoring of slow decay processes caused by crystallizing salts on wall paintings. *Proceedings of the 8th International Congress on deterioration and conservation of stone*, 1996.

- [50] A. Apelblat and E. Manzurola. Solubilities and vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium tetraborate, sodium carbonate, and magnesium sulfate and freezing-temperature lowerings of sodium tetraborate and sodium carbonate solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35:221 – 238, 2003.
- [51] C. Rodriguez-Navarro and E. Doehne. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24:191 – 209, 1999.
- [52] C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. How does sodium sulfate crystallize? implication for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research*, 30:1527 – 1534, 2000.
- [53] S. Gupta, L. Pel, and K. Kopinga. Crystallization behavior of nacl droplet during repeated crystallization and dissolution cycles: An nmr study. *Journal of Crystal Growth*, 391:64 – 71, 2014.
- [54] D. Benavente, M.A. García del Cura, J. García-Guinea, S. Sánchez-Moral, and S. Ordoñez. Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth*, 260:532 – 544, 2004.
- [55] C. Franzen and P.W. Mirwald. Moisture sorption behaviour of salt mixtures in porous stone. *Chemie der Erde*, 69:91 – 98, 2009.
- [56] M. Steiger, H.H. Neumann, T. Grodten, C. Wittenburg, and W. Dannecker. Salze in natursteinmauerwerk – probennahme, messung und interpretation. *Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung II.*, pages 61 – 91, 1998.
- [57] A.E. Charola, J. Pühringer, and M. Steiger. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environmental Geology*, 52:339 – 352, 2007.
- [58] A. La Iglesia, V. González, V. López-Acevedo, and C. Viedma. Salt crystallization in porous construction materials i. estimation of crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 177:111 – 118, 1997.
- [59] *Distribution of salt mixtures in a sandstone monument: source, transport and crystallization properties. In The Origin, Mechanisms and Effects*

*of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments. European Commission Protection and Conservation of the European Cultural Heritage Research Report, 1996.*

- [60] K. Zehnder and O. Schoch. Efflorescence of mirabilite, epsomite and gypsum traced by automated monitoring on-site. *Journal of Cultural Heritage*, 10:319 – 330, 2009.
- [61] J. Ruedrich, T. Bartelsen, R. Dohrmann, and S. Siegesmund. Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environmental Earth Sciences*, 63:1545 – 1564, 2011.
- [62] R. Snethlage and E. Wendler. *Moisture cycles and sandstone degradation. In Saving our architectural heritage: conservation of historic stone structures.* Wiley, Berlin, 1997.
- [63] F.J. Pettijohn, P.E. Potter, and R. Siever. *Sand and Sandstone, 2nd edition.* Springer-Verlag, New York, 1987.
- [64] S. Yu and C.T. Oguchi. Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of japanese building stones. *Engineering Geology*, 115:226 – 236, 2010.
- [65] T. Korecký, M. Jerman, and R. Černý. Součinitel vlhkostní vodivosti různých typů pískovců. *Stavební obzor*, 115:1 – 2, 2014.
- [66] H. Stück, R. Plagge, and S. Siegesmund. Numerical modeling of moisture transport in sandstone: the influence of pore space, fabric and clay content. *Environmental Earth Sciences*, 69:1161 – 1187, 2013.
- [67] E. Sebastián, G. Cultrone, D. Benavente, L.L. Fernandez, K. Elert, and C. Rodriguez-Navarro. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of san mateo in tarifa (spain). *Journal of Cultural Heritage*, 9:66 – 76, 2008.
- [68] K. Terheiden. Simultaneous measurement of vapor and liquid moisture transport in porous building materials. *Building and Environment*, 43:2188 – 2192, 2008.
- [69] C. Chang, M.D. Zoback, and A. Khaksar. Empirical relations between rock strength and physical properties in sedimentary rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 51:223 – 237, 2006.

- [70] Y. Nara, K. Morimoto, T. Yoneda, N. Hiroyoshi, and K. Kaneko. Effects of humidity and temperature on subcritical crack growth in sandstone. *International Journal of Solids and Structures*, 48:1130 – 1140, 2011.
- [71] Nara Y., Nakabayashi R., Maruyama M., Hiroyoshi N., Yoneda T., and Kaneko K. Influences of electrolyte concentration on subcritical crack growth in sandstone in water. *Engineering Geology*, 179:41 – 49, 2014.
- [72] L.J. Feucht and J.M. Logan. Effects of chemically active solutions on shearing behavior of a sandstone. *Tectonophysics*, 175:159 – 176, 1990.
- [73] M. Ludovico-Marques and C. Chastre. Effect of salt crystallization ageing on the compressive behavior of sandstone blocks in historical buildings. *Engineering Failure Analysis*, 26:247 – 257, 2012.
- [74] A. Sawdy and A. Heritage. Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation. *Environmental Geology*, 52:303 – 315, 2007.
- [75] N. Tsui, R.J. Flatt, and G.W. Scherer. Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of Cultural Heritage*, 4:109 – 115, 2003.
- [76] W.S. Rasband. Imagej. *National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA*, 1997 - 2018.
- [77] Z. Karcz, E. Aharonov, D. Ertas, R. Polizzotti, and C.H. Scholz. Deformation by dissolution and plastic flow of a single crystal sodium chloride indenter: An experimental study under the confocal microscope. *Journal of Geophysical Research*, 113:1 – 20, 2008.
- [78] M.J. Qazi, H. Salim, C.A. Doorman, E. Jambon-Puillet, and N. Shahidzadeh. Salt creeping as a self-amplifying crystallization process. *Science Advances*, 5:1 – 8, 2019.
- [79] J. Desarnaud, H. Derluyn, J. Carmeliet, D. Bonn, and N. Shahidzadeh. Hopper growth of salt crystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9:2961 – 2966, 2018.
- [80] I. Rorig-Dalgaard. Direct measurements of the deliquescence relative humidity in salt mixtures including the contribution from metastable phases. *ACS Omega*, 6:16297 – 16306, 2021.



- [81] *RUNSALT - A graphical user interface to the ECOS thermodynamic model for the prediction of the behaviour of salt mixtures under changing climate conditions*, 2005.
- [82] C.A. Price. *An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials*. Archetype Publications, 2000.
- [83] J. Desarnaud and N. Shahidzadeh. Study of kinetics of salt crystallization during rewetting drying and humidity cycling. *12th international congress on the deterioration and conservation of stone*, 123, 2012.
- [84] L. Grementieri, L. Molari, H. Derluyn, J. Desarnaud, V. Cnudde, N. Shahidzadeh, and S. de Miranda. Numerical simulation of salt transport and crystallization in drying prague sandstone using an experimentally consistent multiphase model. *Building and Environment*, 123:289 – 298, 2017.
- [85] K. Sekine, A. Okamoto, and K. Hayashi. In situ observation of the crystallization pressure induced by halite crystal growth in a microfluidic channel. *American Mineralogist*, 96, 2011.
- [86] A. Royne and D.K. Dysthe. Rim formation on crystal faces growing in confinement. *Journal of Crystal Growth*, 346, 2012.
- [87] D.K. Dysthe, Y. Podladchikov, J. Renard, F. and Feder, and B. Jamtveit. Universal scaling in transient creep. *Physical Review Letters*, 89:246102, 2002.
- [88] A. Naillon, P. Joseph, and M. Prat. Ion transport and precipitation kinetics as key aspects of stress generation on pore walls induced by salt crystallization. *Physical Review Letters*, 120, 2018.
- [89] K. Linnow, M. Niermann, D. Bonatz, K. Posern, and M. Steiger. Experimental studies of the mechanism and kinetics of hydration reactions. *Energy Procedia*, 48, 2014.
- [90] V. Amirthalingam, M.D. Karkhanavala, D. Bonatz, and U.R.K. Rao. Topotactic phase change in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . *Acta Crystallographica*, 33, 1977.
- [91] M. Steiger and A. Heritage. Modelling the crystallization behaviour of mixed salt systems: input data requirements. *In: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, 2012.

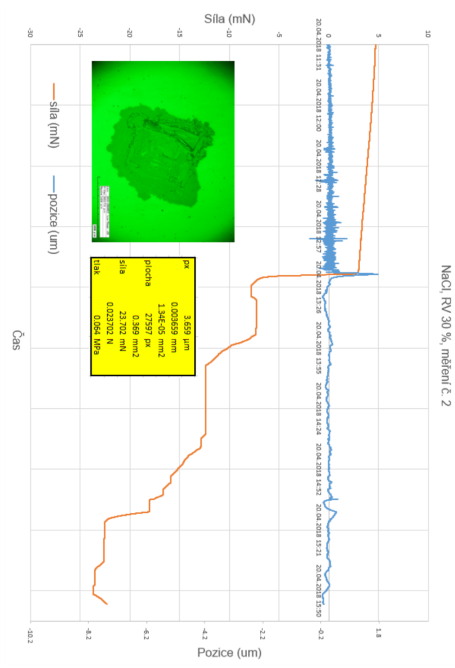
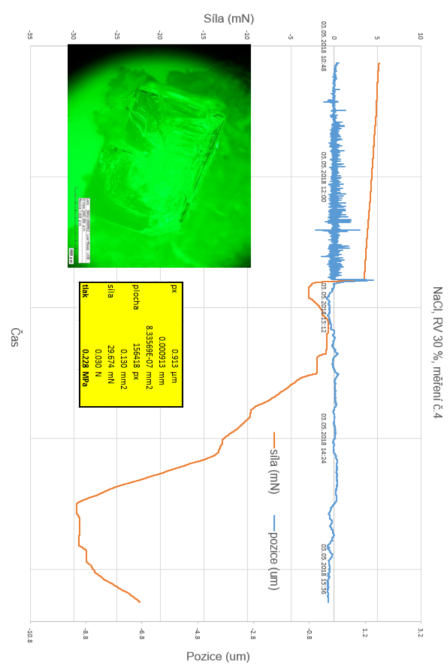
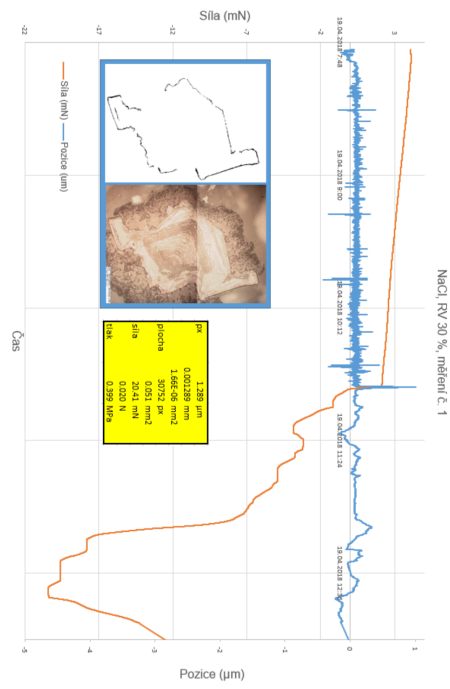
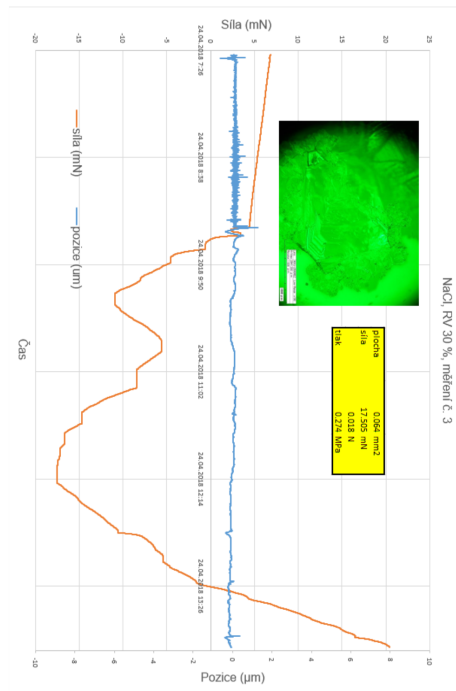
- [92] B. Lubelli, R.P.J. van Hees, and C.J.W.P. Groot. Sodium chloride crystallization in a 'salt transporting' restoration plaster. *Cement and Concrete Research*, 36, 2006.
- [93] P. Lopez-Arce and E. Doehne. Kinetics of sodium sulfate efflorescence as observed by humidity cycling with esem. *Conference: Proceedings of the Heritage, Weathering & Conservation Conference*, 2006.
- [94] J. Ruedrich and S. Siegesmund. Salt and ice crystallisation in porous sandstones. *Environmental Geology*, 52, 2007.
- [95] T.A. Saidov, L. Pel, and K. Kopinga. Crystallization pressure of sodium sulfate heptahydrate. *Crystal Growth and Design*, 15, 2015.



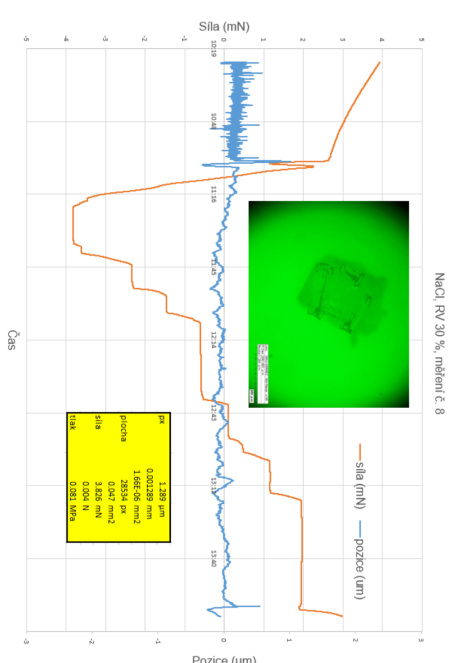
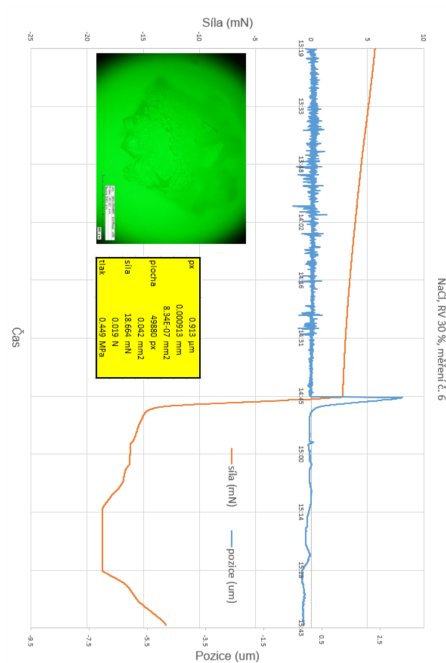
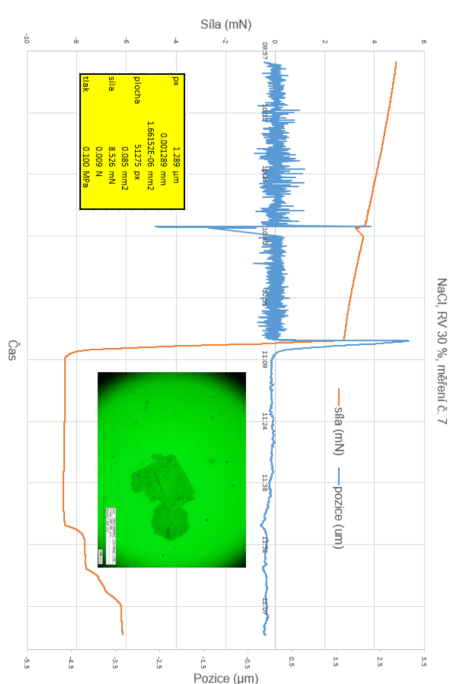
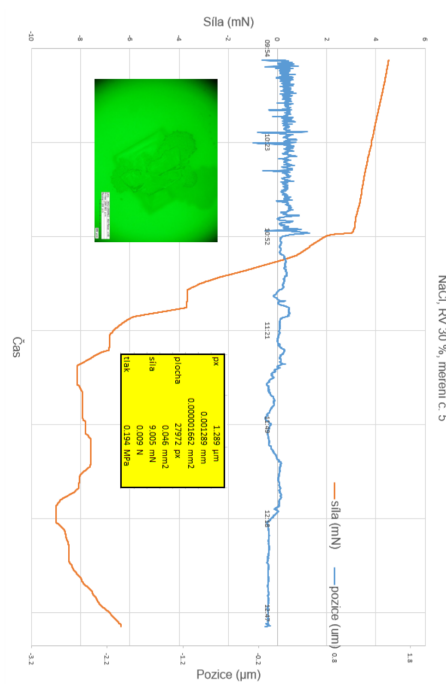
## **Příloha B**

### **Naměřené krystalizační tlaky solí**

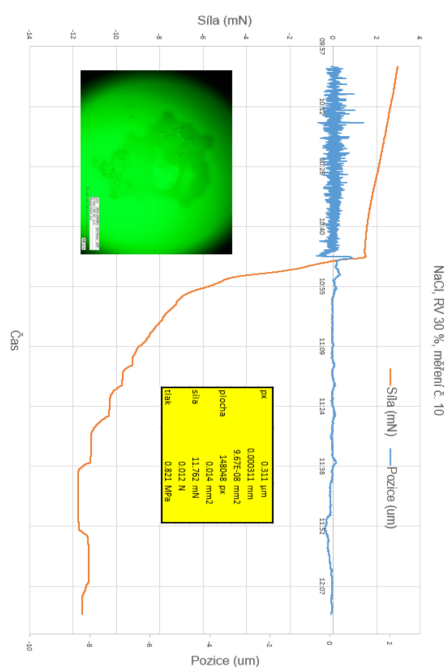
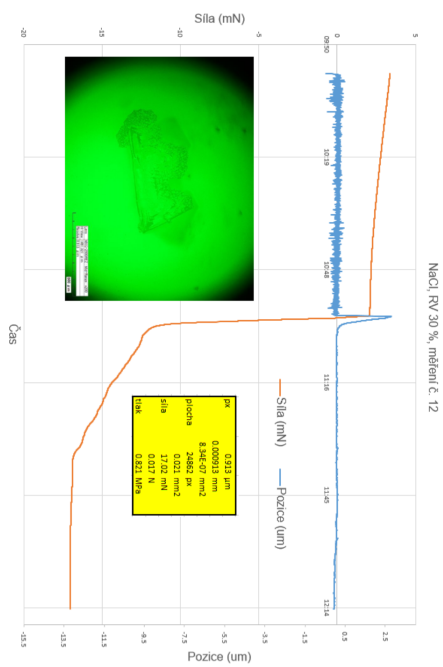
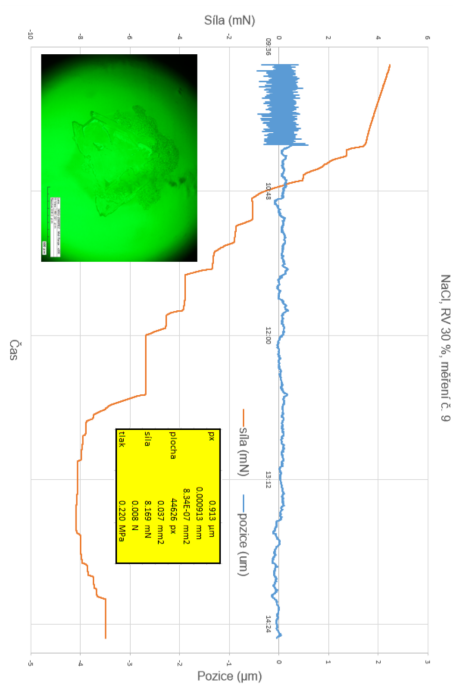
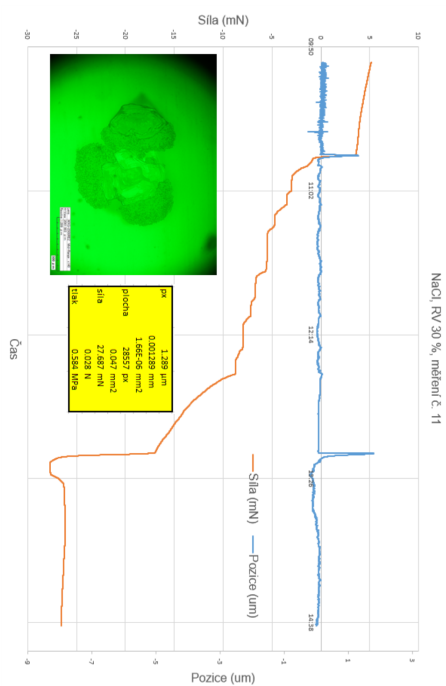
B. Naměřené krystalizační tlaky solí



B. Naměřené krystalizační tlaky solí

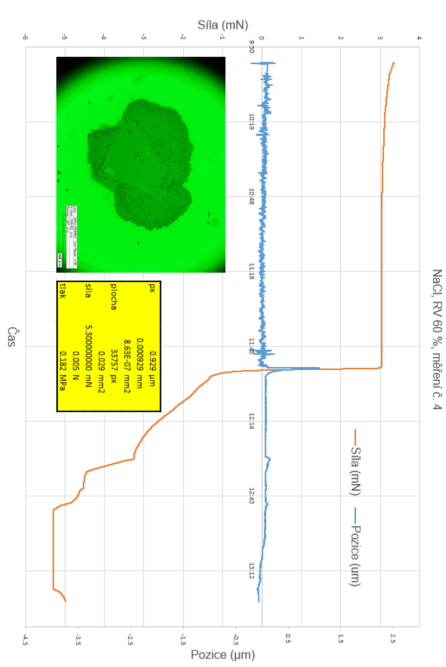
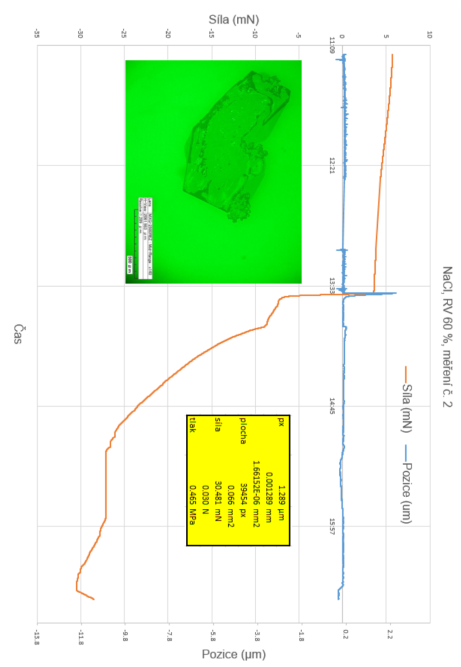
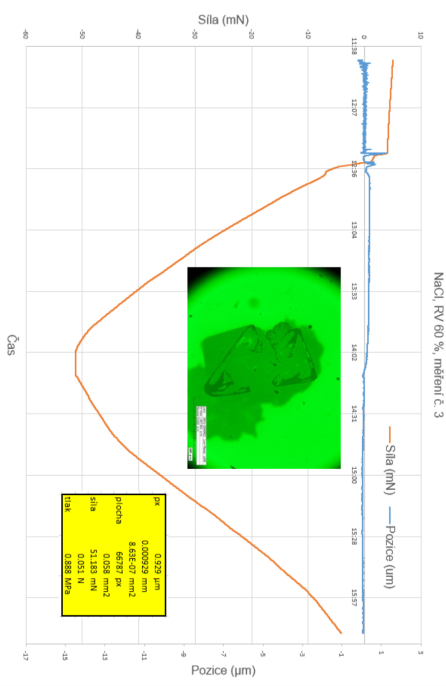
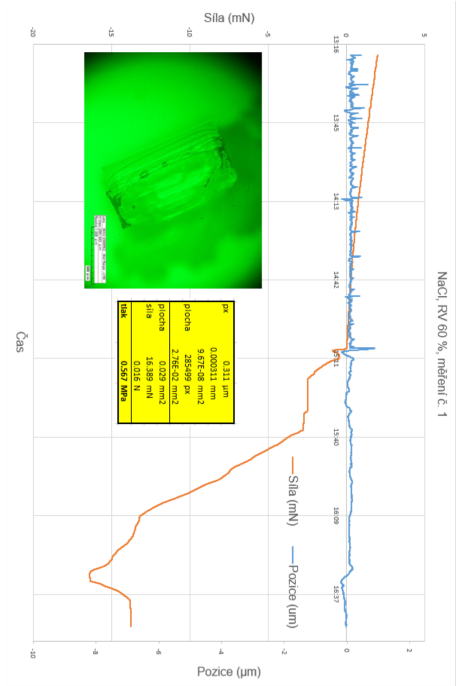


B. Naměřené krystalizační tlaky solí

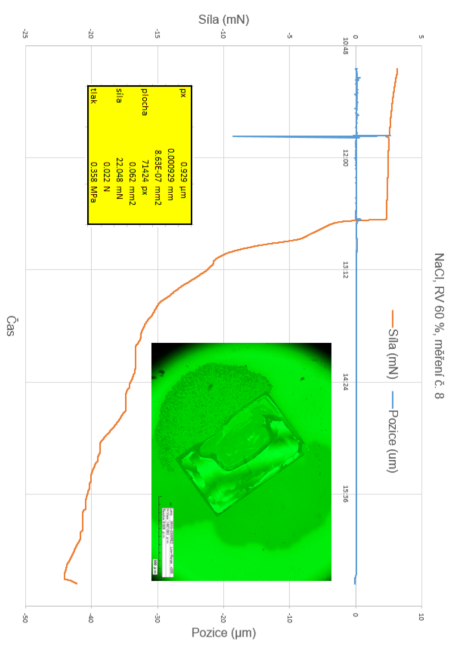
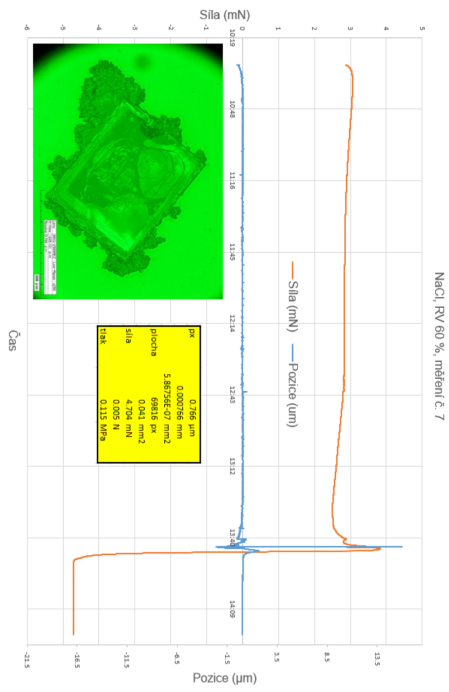
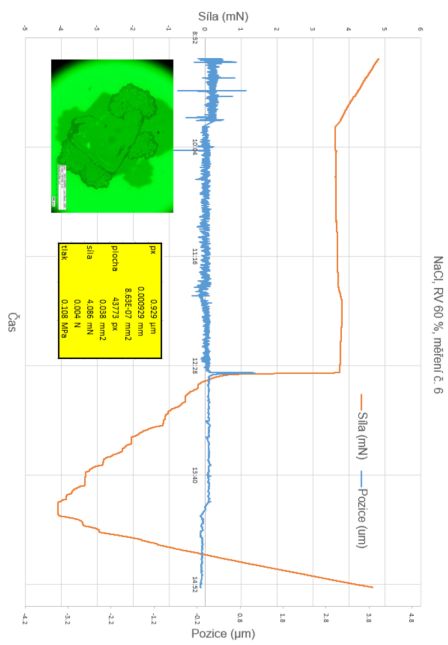
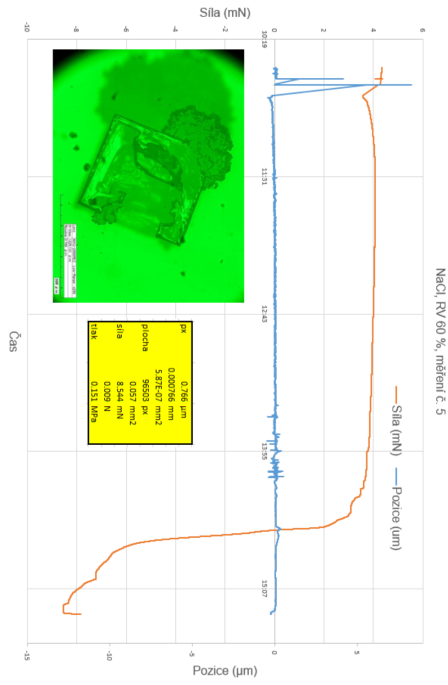




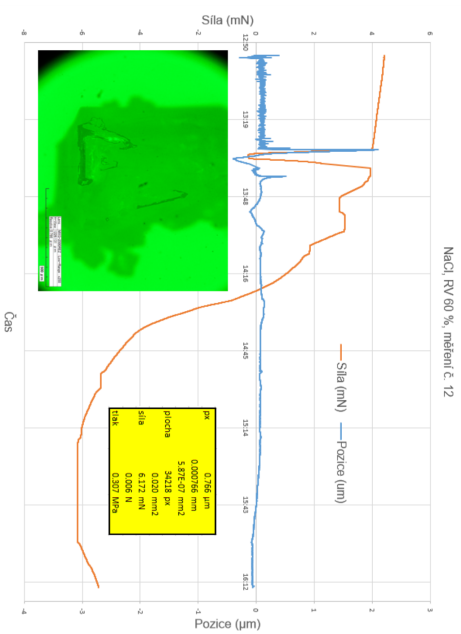
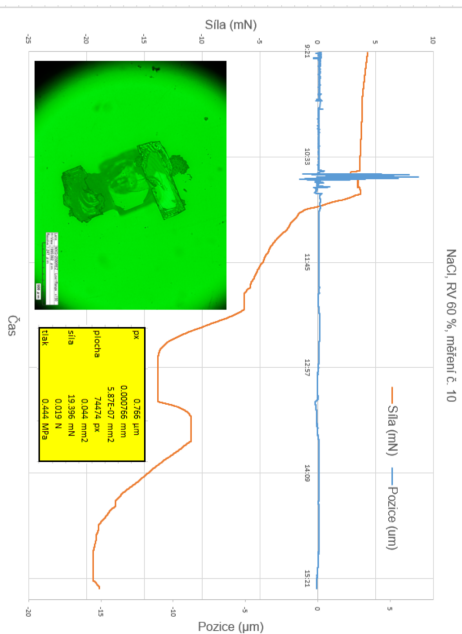
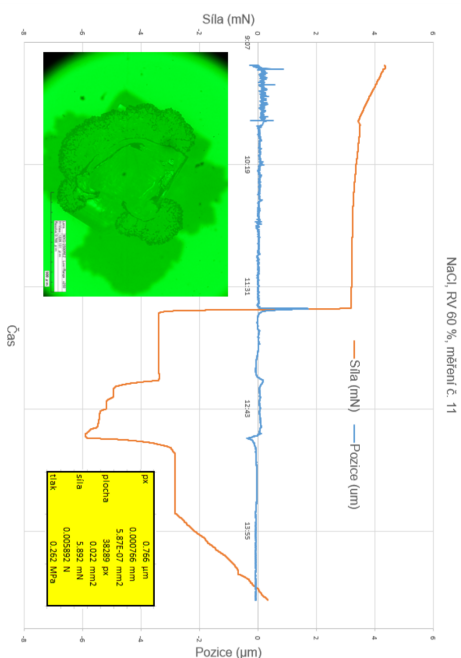
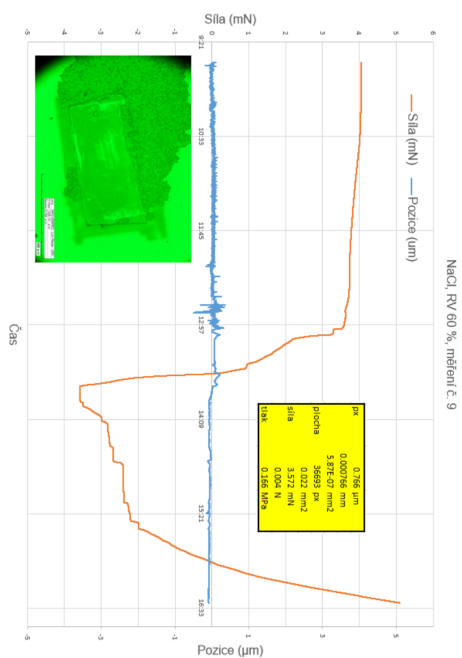
B. Naměřené krystalizační tlaky solí



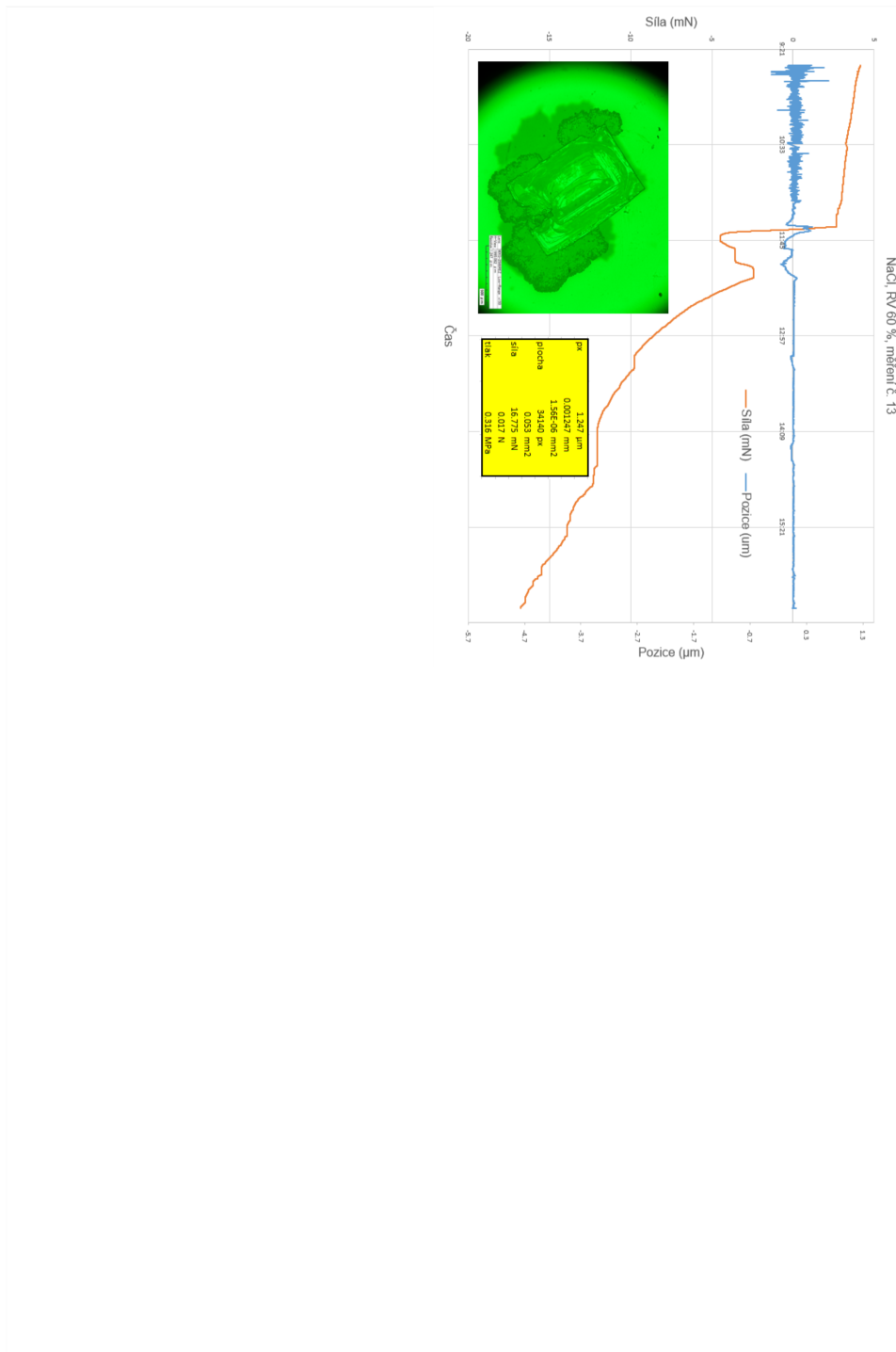
B. Naměřené krystalizační tlaky solí



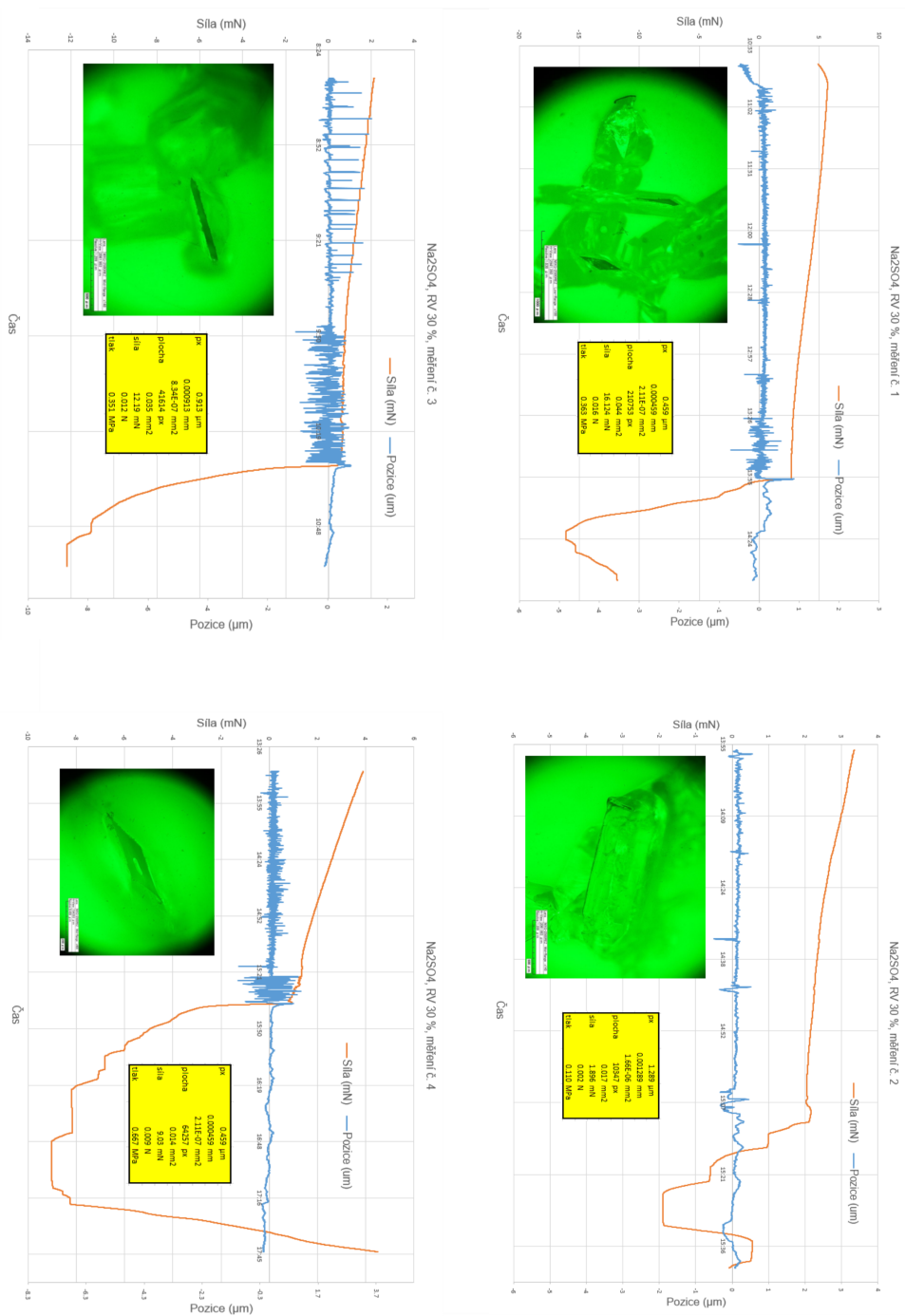
B. Naměřené krystalizační tlaky solí



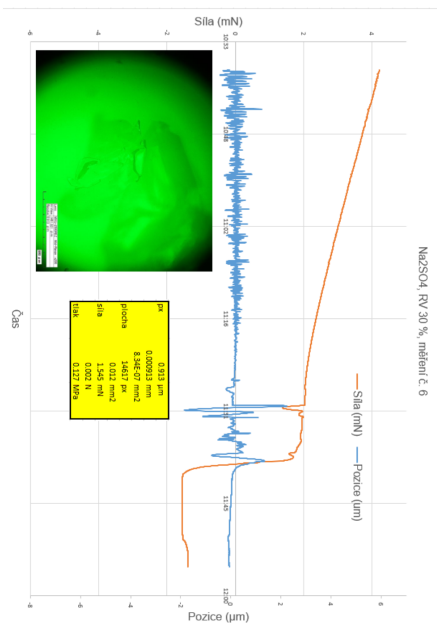
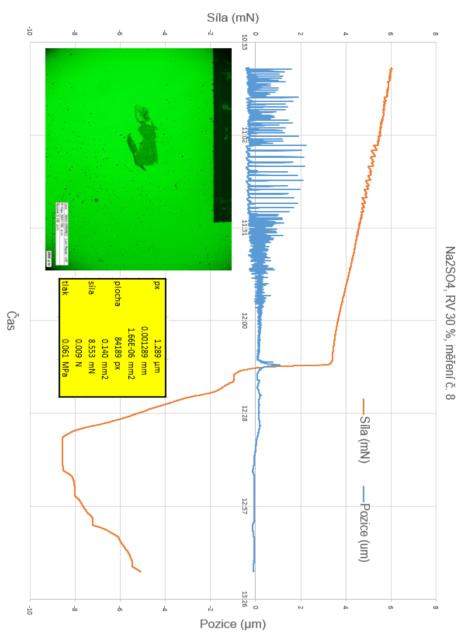
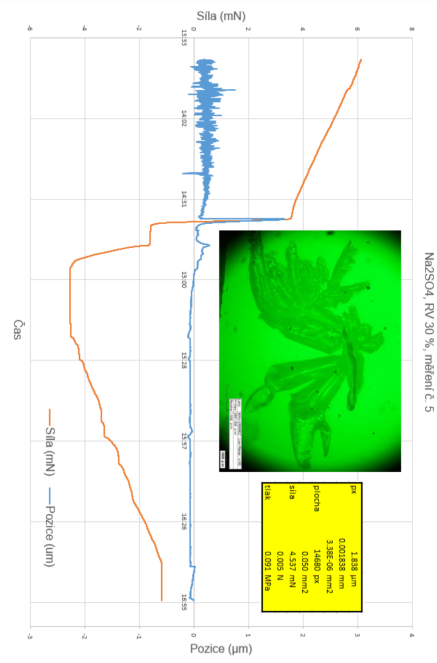
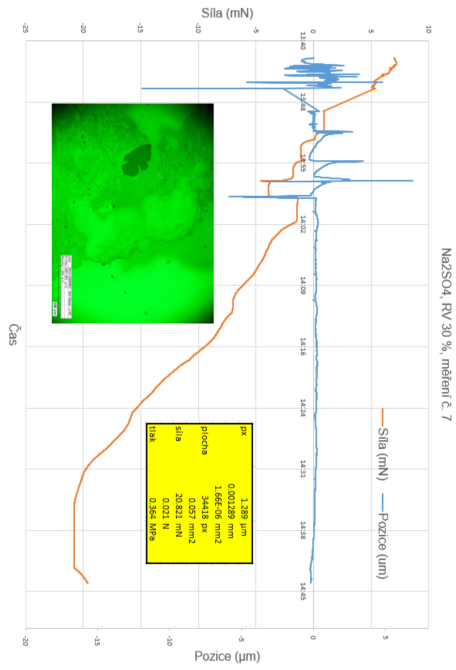
B. Naměřené krystalizační tlaky solí



B. Naměřené krystalizační tlaky solí

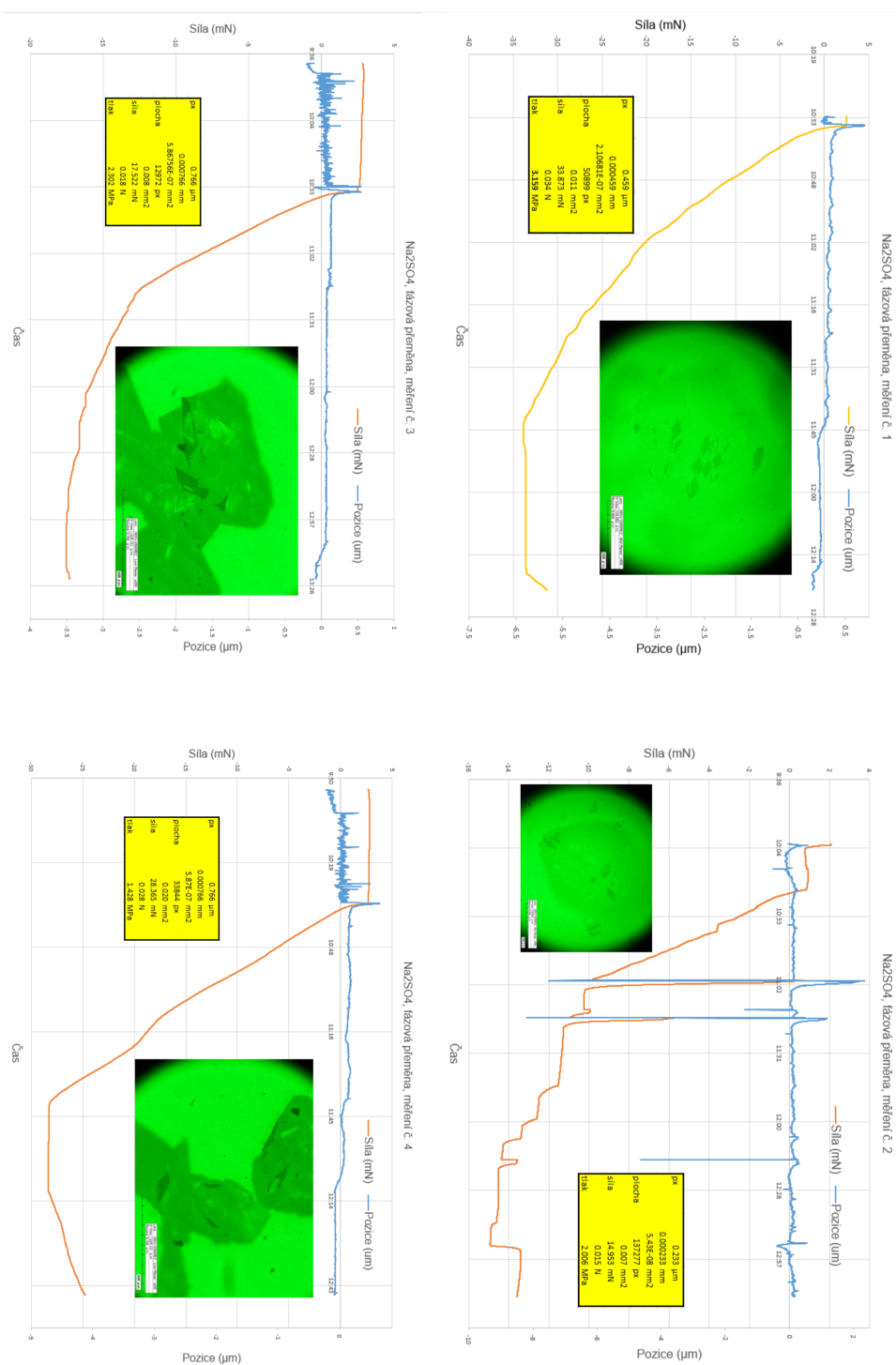


B. Naměřené krystalizační tlaky solí





B. Naměřené krystalizační tlaky solí



B. Naměřené krystalizační tlaky solí

